ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 JANVIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'intégrale de Cauchy.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy.**

Dans cette Note faisant suite à celle du 24 janvier 1955, l'auteur étudie les conditions générales où une fonction d'une variable complexe, définie et dérivable en chacun de ses points spécialement à lui, est égale à l'intégrale de Cauchy.

Je rappelle les notations et les résultats contenus dans ma Note précédente.

S est un ensemble fermé (borné). Le complémentaire $U_2 - S$ de S est formé de régions disjointes ρ_i de frontières respectives $\varphi_i (i = 1, 2, \ldots)$; φ_i, dont tout point est supposé frontière de l'extérieur de ρ_i, se compose de courbes de Jordan rectifiables $K_{i,p} (p = 1, 2, \ldots)$ et de leur ensemble d'accumulation θ_i, si p prend toutes les valeurs entières positives; $\lambda_{i,p}$ étant la longueur de $K_{i,p}$, on suppose $\sum_{i,p} \lambda_{i,p} = \lambda < \infty$; $K_i = \sum_p K_{i,p}$ a pour longueur $\lambda_i = \sum_p \lambda_{i,p}$; $K = \Sigma K_i = \sum_{i,p} K_{i,p}$ a pour longueur $\lambda = \Sigma \lambda_i$. Le sens positif de chacun des $K_{i,p}$ est négatif par rapport à ρ_i.

Nous avons montré que si $f(z)$ est définie sur S et possède en tout point a de S, et spécialement à S, une dérivée finie, il en résulte la propriété de Cauchy-Goursat. $\int_K f(z)\, dz = 0$,

II. Soit $\Theta = \Sigma \theta_i$, $\Phi = \Sigma \varphi_i = K + \Theta$. Posons

$$\psi_{n,q,p}(a) = \int_{K_{n,q,p}} |dz|\, |z - a|^{-p-1}; \qquad \psi_{n,p}(a) = \int_{K_n} = \sum_q \psi_{n,q,p}(a);$$

$$\psi_p(a) = \int_K = \sum_n \psi_{n,p}(a).$$

(*) Séance du 24 janvier 1955.

Tous les $\psi_{n,q,p}(a)$ existent si a appartient à $S - K$. Tout $\psi_{n,p}(a)$ existe tout au moins si a est dans $S' = S - \Phi$; $\psi_p(a)$ est une fonction de a, définie et semi-continue inférieurement sur S, infinie sur K. L'ensemble $S_p(A)[\psi_p(A) \leqq A]$, s'il existe, est fermé. S'_p désignera l'ensemble $S_p - S_p.\Theta \subset S - \Phi$; $S_p = \sum_p S_p(A)$ s'il existe est l'ensemble $\psi_p(a) < \infty (a \in S)$. L'intégrale

$$I_p(a) = \frac{p\,!}{2i\pi}\int_K \frac{f(z)\,dz}{(z-a)^{p+1}}$$

existe en tout point de S'_p et $|I_p(a)| < (1/2\pi)p\,!\,M\psi_p(a)$.

1° *Intégrale de Cauchy.* — Soit a un point de S'_0. Je dis que

$$f(a) = I_0(a) = \frac{1}{2i\pi}\int_K \frac{f(z)\,dz}{z-a};$$

r étant positif, soit $c = c(r) = c(a, r)$ le cercle ouvert $|z-a| < r$, et $t = t(r)$ sa circonférence $|z-a| = r$; a étant étranger à Φ, le rang minimum parmi les ρ_i joints à t (à c) croît indéfiniment quand r tend vers zéro. Soit k'_n un arc quelconque d'un $k_n = K_{i,p}$, k'_n étant étranger à c, mais ayant ses deux extrémités sur t. Posons $k' = \Sigma k'_n$; $\int_{K'} |dz|/|z-a|$ tend vers zéro avec r. Soit $2\eta'_n r$ la longueur de k'_n. La projection de k'_n sur t radialement depuis a donne un arc t'_n de t, long d'au plus $2\eta'_n r$. De chaque point de t'_n, normalement et extérieurement à t, menons un segment égal à $\eta'_n r$. Nous formons un domaine « en cloche » Δ'_n contenant k'_n; $\int_{k'_n} |dz|/|z-a| > 2\int_r^{r+r\eta'_n} dx/x = 2\log(1+\eta'_n)$. Si $\Sigma\eta'_n = \eta = \eta(r)$, $\int_{k'} |dz|/|z-a| > \log(1+\eta)$. Donc $\eta(r)$ est infiniment petit avec r.

Pour une plénitude de valeurs de r, t rencontre seulement un nombre fini de k_n et chacun en un nombre fini de points, en chacun desquels k_n a une tangente coupant t. Les t'_n en nombre fini séparent des arcs (ou points) u' de t, dont l'ensemble $u = \Sigma u'$ a une longueur totale supérieure à $(2\pi - 2\eta)r$. Les « cloches » Δ'_n en nombre fini ajoutées à c englobent la région $\rho' = \rho'(r) = c + \Sigma\rho_i$ (les ρ_i joints à c). La région infinie du complémentaire de ρ' a pour frontière une courbe simple de Jordan $k_0 = k_0(r)$, coïncidant avec u sur t et empruntant les k'_n (ou une partie d'entre eux) dans les Δ'_n. La longueur de k_0 est comprise entre $2\pi r$ et $2\pi r + 2\eta r$. Si k_0^- est la région finie de k_0, k_0^- contient ρ'; $S(r) = S - k_0^-.S$ a pour complémentaire l'ensemble $\Sigma'\rho_n(\rho_n.c = \emptyset) + k_0^-$. Les contours limitant ces régions sont $\Sigma' K_n + k_0 = K - \Sigma K_i + k_0$. Dans $S(r)$, $f(z)/(z-a)$ est en chaque point dérivable. Donc

$$\frac{1}{2i\pi}\left[\int_K - \Sigma\int_{K_i} + \int_{k_0}\right]\frac{f(z)\,dz}{z-a} = 0.$$

Sur k_0, $f(z) = f(a) + \delta\varepsilon(r)$, $|\delta| < 1$ et $\lim_{r=0} \varepsilon(r) = 0$. La première intégrale est I_0. La seconde tend vers zéro avec r. La dernière est

$$-f(a) + \delta'\left(\frac{1}{2\pi}\right)(1+\eta)\,\varepsilon(r);\ (|\delta'| < 1).$$

Donc $f(a) = I_0(a)$.

2° Supposons l'existence de S_{p+2}. Montrons que dans tout ensemble $S_{p+2}(A)$, $I_{p+1}(a)$ est la dérivée de $I_p(a)$ spéciale à $S_{p+2}(A)$.

Si $g(u)$ est une fonction analytique uniforme,

$$\frac{g(u+h)-g(u)}{h} = g'(u) + \frac{1}{h}\int_u^{u+h}(u+h-t)\,g''(t)\,dt,$$

l'intégration se faisant le long d'un chemin γ où $g(t)$ est régulière.

Faisons $h = -1$, $g(u) = u^{-m}$. Nous trouvons

$$(u-1)^{-m} - u^{-m} = mu^{-m-1} + m(m+1)\int_u^{u-1}(u-1-t)\,t^{-m-2}\,dt.$$

Soit $u = \alpha + i\beta$. Pour éviter la distinction des divers cas, prenons pour γ la demi-circonférence de diamètre $(u-1, u)$, supérieure si $\beta > 0$, inférieure si $\beta < 0$. Alors, sur γ, $|t| > |u|$ ou $|t| > |u-1|$ selon que $\alpha < 1/2$ ou $\alpha > 1/2$; $|u-1-t| < 2$; la longueur de γ est π. L'intégrale est inférieure en module à

$$2\pi\tau^{-m-2} < \pi(|u|^{-m-2} + |1-u|^{-m-2}).$$

Changeant u en $(z-a)/\Delta a$ et m en $p+1$, on trouve ($|\delta| < 1$)

$$\frac{(z-a-\Delta a)^{-p-1} - (z-a)^{-p-1}}{\Delta a}$$
$$= (p+1)(z-a)^{-p-2} + \pi\,\delta\Delta a(p+1)(p+2)(|z-a|^{-p-3} + |z-a-\Delta a|^{-p-3}).$$

Multipliant le tout par $(1/2i\pi)p!\,f(z)\,dz$ et intégrant sur K, on trouve

$$\frac{I_p(a+\Delta a) - I_p(a)}{\Delta a} = I_{p+1}(a) + \delta(p+2)!\,\mathrm{MA}\,\Delta a,$$

si a et $a + \Delta a$ sont dans $S_{p+2}(A)$. La proposition énoncée en résulte :

Préalablement à sa théorie des fonctions monogènes, M. Borel [1] a établi les propriétés démontrées dans cette Note et dans la précédente, en prenant pour S des domaines complémentaires d'une famille de cercles disjoints $2^{-h}r_n$ (h entier positif), $\log 1/r_n$ équivalant à e^{n^2}. Or nous voyons que les résultats vaudraient avec des cercles c_n de rayon $r_n = e^{-a_n \log n}$, si a_n croît indéfiniment avec n.

Par exemple, soit $r_n = e^{-\log^2 n}$ et K_n le cercle ouvert concentrique à c_n et de rayon εn^{-2}. Soit T l'ensemble fermé complémentaire de ΣK_n. En tout point de T,

$$\sum_n \int_{c_n} \frac{|dz|}{|z-a|^p} < 2\pi\varepsilon^{-p} e^{p^2} \sum_n e^{-(\log n - p)^2}.$$

---

[1] *Leçons sur la théorie des fonctions monogènes*, p. 125 à 140, et *Comptes rendus*, 158, 1922, p. 568 et 1491.

La dernière somme est proportionnelle environ à e^p. On en conclut que, si $f(z)$ est définie et dérivable en tout point de T, f possède spécialement à T des dérivées de tous ordres bornées sur T, avec $|f^{(p)}(z)| < e^{p^2}$ (asymptotiquement pour p infini).

La quasi-analyticité de $f(z)$ apparaît quand r_n tend vers o assez vite pour que la condition de limitation des modules des dérivées en accord avec ma Note de 1921 soit vérifiée.

Dans ces questions il peut être utile d'élucider le point suivant, que je soumets à la sagacité du lecteur.

Les $v_n(n=1, 2, \ldots)$ en infinité étant des régions non toutes disjointes, dont les frontières γ_n ont des longueurs $l(\gamma_n) = l_n$ finies, avec $\Sigma l_n = l < \infty$, est-on assuré que, les v_n formant par leurs réunions des régions disjointes ρ_i de frontières respectives φ_i, les φ_i soient de longueur finie, avec $\Sigma\varphi_i < l$?

Il suffit de considérer le cas où $\Sigma v_i = v$ est une région unique, de frontière γ. On peut supposer les v_n ordonnés ainsi : v_1 pour $l(\gamma_1)$ maximum ; v_2 joint à v_1 (supprimé si $v_2 \subset v_1$), et ensuite de longueur $l(\gamma_2)$ maximum, etc. $v^n = v_1 + \ldots + v_n$ est une région croissante avec n et $v = \lim v^n = \Sigma v^n$. Soit $\gamma^n = \gamma_1 + \ldots + \gamma_n$. Si $\gamma . \gamma_i = \theta_i$, $\gamma_i - \theta_i$ est ouvert sur γ_i et couvert par l'ensemble des v_n pour $n \neq i$. Si $\theta_1 + \ldots + \theta_n = \theta^n$, $\gamma - \theta^n = \nu^n$ est ouvert sur γ; $\nu = \Pi \nu^n$ est l'ensemble des points frontières de v, extérieurs à tous les v_n et accumulatifs pour leur ensemble. Il faut montrer que $l(\nu) = 0$.

Tout point de ν^n est à distance positive de v^n. L'ensemble $\nu^n(\varepsilon)$ des points de ν^n distants de v^n de plus de ε est fermé, $\nu^n = \sum_\varepsilon \nu^n(\varepsilon)$, $l[\nu^n(\varepsilon)] = l^n(\varepsilon)$ étant par définition comparable à $\delta N(\delta)$, $N(\delta)$ étant le nombre des carrés c d'un quadrillage de côté δ tendant vers o, carrés joints à $\nu^n(\varepsilon)$, $l^n(\varepsilon)$ est-il toujours inférieur à $\sum_{i>n} l(\gamma_i)$? Il en serait alors ainsi de $l(\nu^n) = \lim_{\varepsilon=0} l^n(\varepsilon)$; et $l(\nu) = \lim l(\nu^n)$ serait bien o.

On peut noter que tout c contient un point de v que l'on peut joindre à γ^n par un chemin $\lambda(c)$ situé dans $v - v^n$; $\lambda(c)$ est contenu dans un nombre fini de $v_i(i > n)$. Ces v_i se groupent en un nombre fini de régions dont les frontières figurent dans tous les c. En résulte-t-il $\delta N(\delta) < k\Sigma l(\gamma_i)$, k étant une constante absolue ?

HYDRAULIQUE. — *Oscillations superposées dans une chambre d'équilibre en tenant compte des pertes de charge.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

La succession de deux manœuvres instantanées inverses peut provoquer un déplacement du plan d'eau supérieur à celui qu'engendre une manœuvre isolée, la majoration étant d'autant plus forte que la perte de charge est plus faible.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié le problème de la superposition des oscillations en négligeant les pertes de charge dans le canal d'amenée : nous résumons, dans la présente Note, les résultats que nous avons obtenus en tenant compte de ce dernier élément.

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 5.

1. *Fermeture de Q_0 à zéro succédant à une ouverture de zéro à Q_0.* — Nous supposons qu'à l'instant initial, tout étant au repos, le débit des turbines passe instantanément de zéro à Q_0 et nous déterminons au moyen de la méthode graphique la courbe (z, v) donnant, en grandeurs relatives, la vitesse v du plan d'eau dans la chambre d'équilibre en fonction de la cote z au-dessus du niveau statique.

Soudain, un déclenchement fait passer instantanément le débit des turbines de Q_0 à zéro. L'oscillation qui se greffe ainsi sur la première atteint une amplitude variable selon l'instant du déclenchement. Nous cherchons, en faisant varier celui-ci, les conditions de production de la montée maximum z_{sm} du plan d'eau. Nous trouvons que celle-ci est réalisée lorsque l'instant du déclenchement correspond au maximum de v dans l'oscillation initiale provoquée par l'ouverture : on vérifie facilement que ce maximum de v se situe au point d'intersection de la courbe (z, v) et de la courbe intermédiaire $p = p_0(1+v)^2$ utilisée pour la construction graphique (*fig.* 1).

Nous déterminons ainsi z_{sm} pour différentes valeurs de p_0 et nous posons

$$z_{sm} = z_{um} k_m,$$

z_{um} désignant la cote maximum atteinte à la suite d'un arrêt complet instantané, en l'absence d'oscillations préexistantes. Le tableau et la figure 2 donnent z_{sm}, z_{um} et k_m en fonction de p_0 : quand p_0 croît de 0 à 0,8, k_m diminue progressivement de 2 à 1,04, l'amplification des oscillations est d'autant plus grande que la perte de charge est plus faible.

Nous déterminons également la descente maximum consécutive du plan d'eau z_{sd} et nous la comparons à celle z_{ud} que provoque une ouverture instantanée de 0 à Q_0 à partir du repos, en posant

$$z_{sd} = z_{ud} k_d.$$

Comme on le voit sur le tableau et la figure 2, c'est seulement pour de très faibles pertes de charges (p_0 inférieur à 0,17) que l'on a $k_d > 1$.

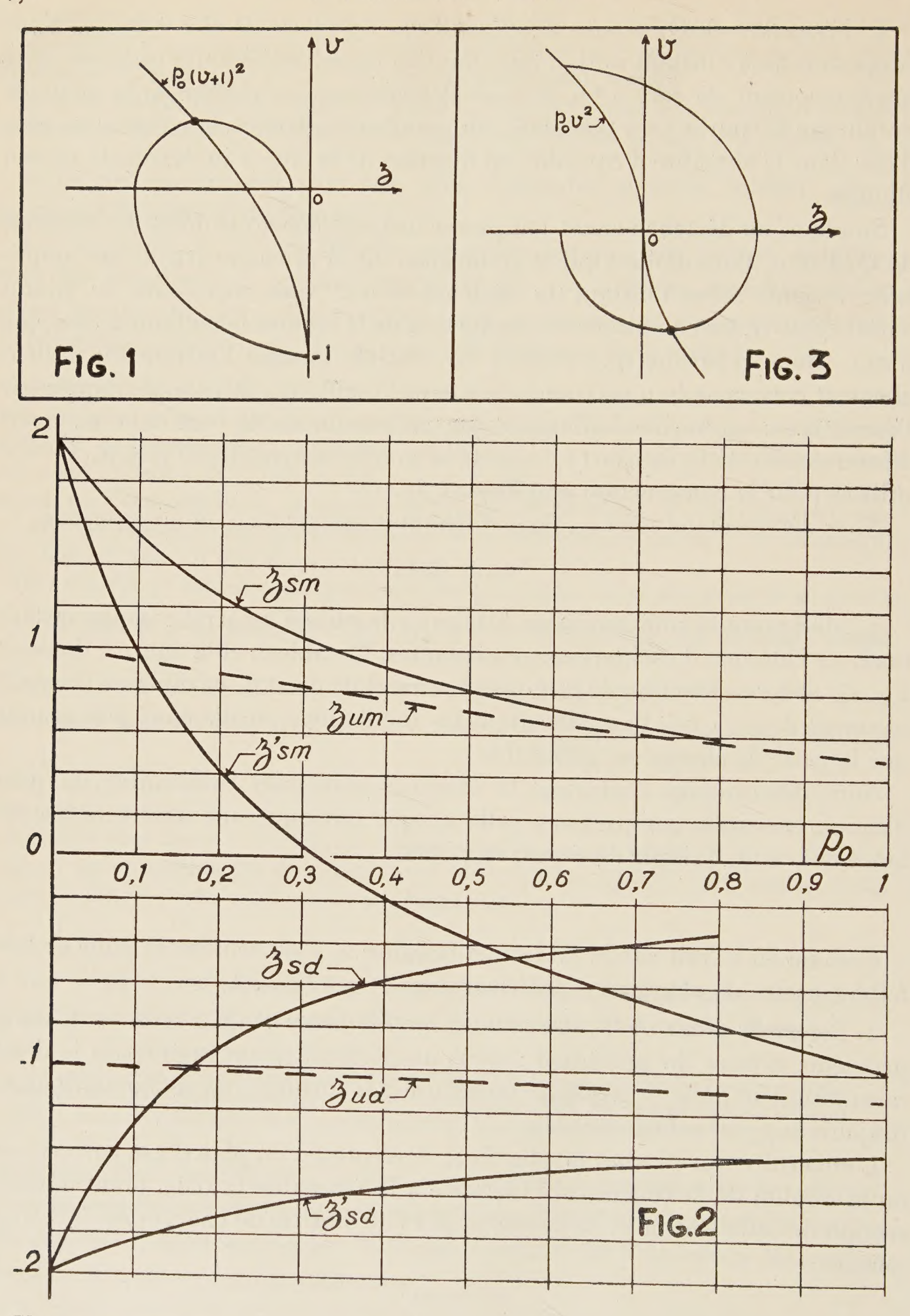
2. *Ouverture de zéro à Q_0 succédant à une fermeture de Q_0 à zéro.* — C'est le problème inverse du précédent : après un déclenchement intéressant le débit maximum, on passe à la pleine ouverture des turbines, les manœuvres étant toujours supposées instantanées.

L'ouverture qui produit la plus forte descente z'_{sd} du plan d'eau correspond au minimum de la courbe (z, v) relative à la fermeture initiale, point d'intersection de cette courbe et de la courbe $p(v)$ de la perte de charge (*fig.* 3). Nous posons :

$$z'_{sd} = z_{ud} k'_d.$$

Le tableau et la figure 2 donnent z'_{sd}, z_{ud}, k'_d en fonction de p_0.

k'_d décroît de 2 à 1,215 quand p_0 passe de 0 à 1.



Nous comparons également à z_{um} la montée maximum z'_{sm} consécutive à la descente z'_{sd}, en posant

$$z'_{sm} = z_{um} \mathrm{K}'_{m}.$$

On voit (tableau et *fig.* 2) que, sauf pour $p_0 < 0,10$, z'_{sm} est inférieur à z_{um}.

p_0	0.	0,1.	0,2.	0,4.	0,6.	0,8.	1.
z_{um}	1	0,935	0,875	0,755	0,65	0,555	–
z_{ud}	−1	−1,012	−1,025	−1,05	−1,075	−1,103	–
z_{sm}	2	1,555	1,25	0,91	0,72	0,579	–
k_m	2	1,662	1,43	1,205	1,107	1,042	–
z_{sd}	−2	−1,295	−0,93	−0,585	−0,45	−0,347	–
k_d	2	1,28	0,907	0,557	0,418	0,314	–
z'_{sd}	−2	−1,848	−1,719	−1,580	−1,493	−1,437	−1,397
k'_d	2	1,828	1,677	1,503	1,389	1,302	1,215
z'_{sm}	2	0,962	0,402	−0,192	−0,55	−0,787	−1
k'_m	2	1,029	0,46	−0,254	−0,846	−1,420	−2,10

Conclusion. — Vis-à-vis des amplitudes calculées à partir de manœuvres isolées de fermeture ou d'ouverture, la succession de ces deux manœuvres peut conduire, dans tous les cas, à une augmentation des amplitudes de la première oscillation consécutive à la deuxième manœuvre : cette augmentation est d'autant plus forte que p_0 est petit. Pour l'oscillation en sens inverse successive, il n'y a majoration vis-à-vis du premier maximum atteint dans le cas d'une manœuvre isolée que pour des valeurs très faibles de p_0.

PHYSIOLOGIE. — *Effet de la thioprivation sur la gaine conjonctive des artérioles du Rat blanc.* Note de MM. **Léon Binet, François Cottenot** et **Pierre Tanret.**

Dans une Note antérieure [1], nous avons décrit les modifications de la substance fondamentale du tissu conjonctif déclenchées par une carence en acides aminés soufrés. Nous avions montré l'apparition de trois types différents d'anomalies :

a. métachromasie de la substance fondamentale qui prend une teinte pourpre après coloration par le bleu de toluidine, témoignant ainsi de l'apparition de mucopolysaccharides anormaux en grande quantité;

b. aspect turgescent des mastocytes dont les granulations très abondantes diffusent à distance de la cellule le long des espaces interfibrillaires;

c. disparition enfin des radicaux sulfhydriles normalement présents en faible quantité dans la substance fondamentale.

Nous avions interprêté ces faits, comme témoignant de la viciation du métabolisme des mucopolysaccharides excrétés normalement par les mastocytes, viciation due à la carence en radicaux sulfhydriles. En effet,

---

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 632.

l'addition au régime carentiel de cystéine faisait disparaître tous les troubles en six à huit jours, alors que l'addition de sulfate de soude laissait les anomalies inchangées.

Nous avons retrouvé par la suite des anomalies analogues chez des malades non carencés, mais dont le tissu conjonctif se révéla le siège d'une artériolosclérose nette.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier sur l'animal les conséquences vasculaires d'un régime thioloprive *prolongé*.

La technique utilisée est identique à celle des expériences antérieures : des rats blancs adultes de 150 g, provenant de notre élevage standardisé, ont été maintenus 21 jours au régime de White et Jackson (²), additionné de 0,5 % d'indol. Les animaux furent biopsiés avant l'expérience et le dernier jour de la période carentielle.

Les fragments placés à — 15° à sec et à l'obscurité, furent d'abord coupés à congélation pour étudier les radicaux sulfhydriles selon la technique de Chevremont et Frédéricq; les fragments restants, fixés au formol, inclus à la paraffine, puis coupés furent colorés, d'une part au bleu de toluidine, d'autre part selon la méthode de Hotchkiss adaptation histochimique de la classique réaction de Malaprade qui caractérise tous les mucopolysaccharides.

Chez tous les animaux, les réactions antérieurement décrites furent retrouvées, mais surtout les coupes colorées par la technique de Hotchkiss montrèrent une hyperplasie massive de la gaine collagène des artérioles. La paroi artériolaire en effet triplée d'épaisseur est de teinte rouge pourpre témoignant d'une infiltration massive de mucopolysaccharides.

Une objection de principe pourrait être faite à cette expérience : l'indol est éliminé non seulement par sulfoconjugaison mais encore par glycuroconjugaison. Or les acides glycuro et galacturoniques font partie intégrante de la molécule des mucopolysaccharides. On pourrait donc soutenir que les anomalies observées sont dues à une destruction massive des mucopolysaccharides libérant de l'acide glycuronique aux fins de la glycuroconjugaison de l'indol.

Le camphre ne s'éliminant classiquement que par glycuroconjugaison, nous avons soumis des animaux neufs à un régime normal additionné de 0,25 % en poids de camphre. Ce régime parfaitement toléré a été poursuivi 12 jours. Il n'a entraîné aucune anomalie histochimique.

Il semble donc bien qu'une carence en acides aminés soufrés soit seule responsable des modifications observées.

(²) *J. Biol. Chem.*, 111, 1935, p. 507.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Henri Villat** : *Mémorial des sciences mathématiques*. Fasc. CXXVIII. *La sommation des séries divergentes*, par Marc Zamansky.

par M. **Charles Maurain** : *Le magnétisme des corps célestes*, par Alexandre Dauvillier. Tomes I, II et III.

par M. **Pierre-Paul Grassé** : *Encyclopédie entomologique*. XXX et XXXI. *Les insectes aquatiques d'Europe*, par Henri Bertrand. Vol. I et II.

CORRESPONDANCE.

M. **Georges Darrieus**, Président de la **Société des Amis d'André-Marie Ampère** adresse des remercîments pour la subvention qui a été accordée à cette Société.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Mesure et traitement, par Arthur Vernes.

GÉOMÉTRIE. — *Sur une traduction métrique de l'existence des quadriques de Lie d'une surface*. Note (*) de M. **Paul Vincensini**, présentée par M. Paul Montel.

1. L'étude d'une correspondance particulière entre l'espace réglé ordinaire à trois dimensions et l'espace métrique euclidien à quatre dimensions m'a conduit à une propriété des congruences normales, que l'on peut aussi rattacher à certaines recherches de géométrie métrique réglée de C. Guichard, et que je me propose d'exposer dans cette Note. Cette propriété est la suivante :

Les plans osculateurs, en deux points homologues sur les deux nappes focales d'une congruence rectiligne normale ($\mathcal{C}$), *aux courbes des deux réseaux focaux* (u, v) *non arêtes de rebroussement des développables de* ($\mathcal{C}$), *sont orthogonaux* (tout comme les plans osculateurs aux géodésiques arêtes de rebroussement).

Il est assez surprenant qu'une propriété aussi remarquable, et aussi intimement liée aux fondements mêmes de la géométrie différentielle projective des surfaces (car comme nous le verrons au paragraphe 3 elle

(*) Séance du 24 janvier 1955.

traduit *métriquement* la notion, fondamentale en *géométrie projective*, de quadrique de Lie), soit restée si longtemps cachée.

2. Transformons par orthogonalité la suite de Laplace construite à partir de $(\mathcal{C})$. La nouvelle suite possède un réseau *orthogonal* [orthogonal à $(\mathcal{C})$], et les deux réseaux qui encadrent ce dernier dans la nouvelle suite, sont tels que les tangentes (u) de l'un quelconque des deux sont orthogonales aux tangentes aux courbes (v) de l'autre (réseaux *semi-orthogonaux*). Il résulte de là, par application du principe de *dualité orthogonale*, que les plans focaux [autres que les plans focaux communs avec $(\mathcal{C})$] des deux congruences encadrant $(\mathcal{C})$ sont orthogonaux, et la propriété énoncée au paragraphe 1 résulte de ce que les plans focaux en question sont les plans osculateurs aux courbes non arêtes de rebroussement sur les deux nappes focales de $(\mathcal{C})$.

3. La propriété envisagée peut être retrouvée et complétée au moyen de la représentation des droites de l'espace euclidien E_3 par les points de E_4 de ma Note précédente [1], qui fait correspondre à une surface quelconque S de E_3 définie par le complexe de ses ∞^3 tangentes une congruence isotrope (I) de E_4, les développables asymptotiques (u) et (v) de S et les courbes isotropes focales de (I) se correspondant dans la représentation.

Si l'on coupe (I) par E_3 (supposé plongé dans E_4), la section est une surface S′ (d'ailleurs transformée de Lie de S), et les rayons et les foyers de (I) se projettent orthogonalement sur E_3 suivant les normales et les centres de courbure principaux de S′. Envisageons dès lors la quadrique de Lie (Q) de S en un point quelconque M, et soient F_1, F_2 les foyers du rayon de (I) image du faisceau des tangentes en M à S. Les images des deux familles complémentaires de génératrices de (Q) sont deux *cercles complémentaires* (tels que toute droite de E_4 s'appuyant sur les deux soit isotrope) de E_4; et ces cercles sont respectivement osculateurs aux courbes u ou v *non arêtes de rebroussement* sur les nappes focales (F_1) et (F_2) de (I).

Les cercles en question se projettent sur E_3 suivant deux coniques *focales l'une de l'autre*, osculatrices aux courbes (u), (v) *non arêtes de rebroussement* sur les deux nappes focales de la congruence $(\mathcal{C})$ des normales à S′ (qui est la congruence normale la plus générale de E_3). La proposition énoncée au paragraphe 1 résulte de l'*orthogonalité* des deux plans de tout couple de coniques focales. Et l'on voit en outre que pour une congruence normale, non seulement *les plans osculateurs aux courbes non arêtes de rebroussement des deux réseaux focaux en deux points homologues quelconques sont orthogonaux* comme on vient de le montrer, mais *il existe, dans ces*

---

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1113.

plans, deux coniques focales l'une de l'autre ayant un contact du deuxième ordre avec les courbes non arêtes de rebroussement des deux réseaux focaux.

L'ensemble des deux propriétés soulignées caractérise les congruences normales. Mais il n'en est plus ainsi si l'on exige seulement l'orthogonalité des couples de plans osculateurs mentionnés. Il serait sans doute intéressant d'étudier les congruences pour lesquelles seule aurait lieu cette dernière orthogonalité.

GÉOMÉTRIE. — *Une généralisation du théorème de Minkowski.*

Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Ce théorème fondamental dit « toute courbe fermée convexe, pourvue d'un centre de symétrie placé à l'origine O d'un réseau et limitant une aire supérieure à 4, renferme au moins deux points entiers autres que O ». Nous établissons un théorème analogue, *sans condition de symétrie.* Il permettra d'élargir la théorie des fonctions convexes.

Définitions. — Appelons *ovale*, toute surface plane limitée par une courbe fermée convexe, *diamètre*, toute corde passant par le centre de gravité G, *diamètre principal*, tout diamètre de milieu G. Disons que l'ovale est *centré à l'origine d'un réseau*, si G est l'origine.

Lemme I. — *Le rapport dans lequel un diamètre divise l'aire d'un ovale est compris entre* 4/5 *et* 5/4 (¹). Ces limites peuvent être atteintes pour un triangle.

Il suffit de le démontrer pour un polygone convexe. Soit IJ un d diamètre découpant au-dessus l'aire minimum s.

a. Cas d'un quadrilatère ayant les sommets A, B *au-dessus de d et* C, D *au-dessous.* — Supposons que AB monte ou soit parallèle à d. Il existe un point E sur le prolongement de JB tel que le triangle IJE soit équivalent au quadrilatère IJBA et, au-dessous de d, deux points H, F sur les droites EI et EJ tels que IJFH soit un trapèze équivalent à IJCD. Le centre de gravité G′ du triangle EHF (de même aire S que ABCD) est au-dessus de d. Donc la parallèle à d par G′ découpe une aire $s' = (4/9)\,S$ inférieure à s.

b. Cas général. — Tant que le nombre de sommets situés d'un côté de d ou sur d est supérieur à 2, on peut le diminuer (sans changer l'aire S du polygone), en amenant un sommet sur le prolongement d'un côté par glissement, vers le haut ou parallèlement à d, sur la parallèle à la diagonale joignant les sommets voisins. G ne peut s'abaisser et le diamètre parallèle à d découpe une aire

(¹) Nous avons démontré que *le rapport dans lequel un diamètre de l'ovale divise son contour est compris entre* 1/3 *et* 3, et que *dans l'espace* E_n *le rapport d'un diamètre d'un corps convexe a un quelconque des rayons qu'il porte est inférieur ou égal à* $n+1$.

inférieure ou égale à s. On est amené soit à a, soit à un triangle. La dernière opération (passage du quadrilatère au triangle) donne $4/9\,S \leq s' < s$ (²).

Lemme 2. — *Tout ovale a au moins trois diamètres principaux* (³).

Quand le diamètre AB fait un demi-tour, GA et GB varient continûment pour échanger leurs longueurs : pour une position au moins $GA = GB$. AB partage alors le contours en deux arcs C' et C. Le symétrique C'_1 de C' par rapport à G coupe C en deux points A', A'' au moins, sans quoi l'aire *limitée par* C' *et* C'_1 *n'aurait pas* G pour centre de gravité. AB, $A'B'$, $A''B''$ sont des diamètres principaux.

Lemme 3. — *Tout ovale a au moins trois diamètres principaux* $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{A'B'}$, $\overrightarrow{A''B''}$, se suivant dans cet ordre au cours d'un demi-tour, *tels que les demi-tangentes à droite de* $\overrightarrow{AB}$, *à gauche de* $\overrightarrow{A'B'}$, *à droite de* $\overrightarrow{A''B''}$ *se coupent ou sont parallèles.*

Les demi-tangentes à gauche et à droite d'une corde ne peuvent diverger à la fois, car les demi-tangentes en l'une des extrémités au moins formeraient un angle rentrant.

Soit $\overrightarrow{AB}$ un diamètre principal, orienté de manière que les demi-tangentes à droite soient sécantes ou parallèles. Cinq cas sont à examiner, suivant qu'en A et B C'_1 entre dans l'ovale ou en sort, ou a un arc porté par C.

1° C'_1 *entre en* A *et en* B. —Il en sort donc une première fois en A' et y entre une dernière fois en A''. Les demi-tangentes à l'ovale à gauche de $\overrightarrow{A'B'}$ (ou à droite de $\overrightarrow{A''B''}$) sont donc sécantes ou parallèles, car les demi-tangentes en A', B' (de part et d'autre du diamètre) aux arcs symétriques C', C'_1 sont parallèles, et les deux demi-tangentes en un point de l'ovale forment un angle plat ou saillant.

2° C'_1 *sort en* A *et en* B. — Les demi-tangentes à gauche de $\overrightarrow{AB}$ sont alors, elles aussi sécantes ou parallèles. Il suffit d'échanger $\overrightarrow{AB}$ et $\overrightarrow{BA}$ pour être ramené au cas 1°.

Raisonnement analogue pour les autres cas.

Théorème. — *Si l'aire d'un ovale centré à l'origine* G *d'un réseau est supérieure à* 4,5, *il renferme au moins deux points entiers autres que* G (⁴).

Soit $S > 9/2$ l'aire de l'ovale et s l'aire découpée par un diamètre principal, du côté où les demi-tangentes sont sécantes ou parallèles. D'après le

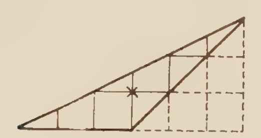
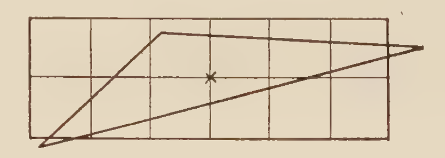
(²) Nous présumons que dans E_n pour une section diamétrale d'un corps convexe $V/v \leq [(n+1)/n]^n < e$.

(³) *A tout extréma de l'aire découpée d'un côté d'un diamètre pivotant correspond un diamètre principal* mais non réciproquement.

(⁴) Nous avons démontré que *si le volume d'un corps de révolution convexe, centré à l'origine* G, *est supérieur à* $4^4/3^3$ (donc à fortiori s'il dépasse 9,5), *il renferme un point entier autre que* G. Nous présumons que « de révolution » n'est pas nécessaire.

lemme 1 $s \geqq 4/9\, S > 2$. Avec son symétrique par rapport à G, s forme donc une aire convexe supérieure à 4 : elle renferme deux points entiers symétriques par rapport à G. L'un de ces points est intérieur à s, ou porté par son diamètre limitrophe.

Si un des trois diamètres principaux du lemme 3 porte un point entier, il porte aussi le point symétrique. Sinon chacune des aires s, s', s'', découpées par ces diamètres du côté indiqué, renferme un point entier. Ce point ne peut être le même pour les trois aires, qui n'ont pas de partie commune.

Notons que *les limites inférieures indiquées* (deux points, aire 4,5) *peuvent être atteintes.* Des triangles ci-dessus le premier, centré à l'origine et d'aire 4,5, renferme le seul point entier G [5]. L'aire du second dépasse 4,5 (il est déduit du précédent par une similitude de centre G et de rapport légèrement supérieur à 1) et ne renferme que deux points entiers autres que G.

GÉOMÉTRIE. — *Définition des variétés complètes à métriques indéfinies* [1]. Note de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le plan euclidien rapporté au repère rectangulaire (Ox_1, Ox_2) est muni de la métrique

$$h_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & \text{si } \alpha \neq \beta, \\ 1 & \text{si } \alpha = \beta, \end{cases}$$

à laquelle est associée la métrique hyperbolique normale :

$$g_{\alpha\beta} = -h_{\alpha\beta} + 2u_\alpha u_\beta; \qquad u_1(x) = 0, \qquad u_2(x) = 1.$$

Une suite de points sur une droite isotrope du plan P muni de la métrique $g_{\alpha\beta}$ est une « suite de Cauchy » pour la structure (P, $g_{\alpha\beta}$), suite qui peut ne pas avoir de point d'accumulation. (P, $g_{\alpha\beta}$) n'est donc pas « complète » au sens des variétés à métriques elliptiques.

Comme néanmoins (P, $h_{\alpha\beta}$) est complète nous voyons que les variétés à

---

[5] *Les 9 points entiers de son contour sont un maximum* pour les ovales renfermant G comme seul point entier.

[1] En vue d'applications relativistes nous nous limiterons aux métriques hyperboliques normales, mais les résultats s'étendent aux métriques de signatures quelconques.

métriques indéfinies requièrent une définition du caractère complet qui leur soit propre et nous sommes tentés de proposer la définition 1.

DÉFINITION 1. — *Une variété* V_n *à n dimensions, de classe* C^2, *munie d'une métrique* $g_{\alpha\beta}$ *de signature* $n-1$, *sera dite complète si elle l'est dans la métrique* $h_{\alpha\beta}=-g_{\alpha\beta}+2u_\alpha u_\beta$, *où* $u_\alpha(x)$ *est continu, unitaire, temporel.*

Nous savons qu'il existe toujours de tels champs $u_\alpha(x)$ et l'on s'assure aisément que $h_{\alpha\beta}$ est régulière avec $g_{\alpha\beta}$ et définie positive, mais nous devons vérifier que si l'on substitue au champ $u_\alpha(x)$, *a priori* arbitraire, un autre champ du même type $v_\alpha(x)$, V_n est encore complète dans la métrique $l_{\alpha\beta}=-g_{\alpha\beta}+2v_\alpha v_\beta$.

Il n'en est pas ainsi à moins d'imposer aux champs $u_\alpha(x)$, $v_\alpha(x)$ une condition supplémentaire, comme on le voit aisément en prenant dans l'exemple du plan P

$$v_1(x)=x_1\sqrt{(x_1)^2+2},\qquad v_2(x)=(x_1)^2+1,$$

champ qui est asymptote au champ des cônes isotropes.

DÉFINITION 2. — *Sur la variété* V_n, *un champ* $U_\alpha(x)$ *continu, régulier, sera dit asymptote au champ de cônes isotropes ou du type* T *si il existe sur* V_n *un champ* $\varepsilon_\alpha(x)$ *et une suite de points* x_i *qui n'est contenue dans aucun compact, tels que*

$$N[U_\alpha(x)+\varepsilon_\alpha(x)]=0,\qquad \lim_{i=\infty}\frac{\varepsilon_\alpha(x_i)}{\sqrt{|N[U_\alpha(x_i)]|}}=0.$$

les champs n'ayant pas cette propriété seront dits « champs $\overline{T}$ ».

Si V_n est compact tout champ $u_\alpha(x)$ est un champ $\overline{T}$.

La définition 1 est alors valable, comme il résultera du théorème 1, *en se limitant aux champs* $u_\alpha(x)$ *du type* $\overline{T}$.

LEMME 1. — *Soient sur* V_n *deux champs continus de vecteurs unitaires temporels du type* $\overline{T}$, $u_\alpha(x)$ *et* $v_\alpha(x)$ alors

$$\operatorname*{Max}_{V_n}|u^\alpha v_\alpha|<\infty.$$

LEMME 2. — *Soient* F *l'espace fibré des vecteurs tangents à* V_n, $u_\alpha(x)$ *et* $v_\alpha(x)$ *deux champs de vecteurs unitaires temporels,*

$$h_{\alpha\beta}=-g_{\alpha\beta}+2u_\alpha u_\beta,\qquad l_{\alpha\beta}=-g_{\alpha\beta}+2v_\alpha v_\beta;$$

alors

$$\operatorname*{Max}_{F}\frac{h^{\alpha\beta}(x)X_\alpha X_\beta}{l^{\alpha\beta}(x)X_\alpha X_\beta}=\frac{\sqrt{\max\limits_{V_n}(u^\alpha v_\alpha)-1}+\sqrt{\max\limits_{V_n}(u^\alpha v_\alpha)+1}}{4}.$$

LEMME 3. — *Soit* V_n *une variété de classe* C^2, *à n dimensions, munie de deux métriques elliptiques* $h_{\alpha\beta}$ *et* $l_{\alpha\beta}$. *Si* V_n *est complète dans la métrique* $h_{\alpha\beta}$ *elle l'est dans la métrique* $l_{\alpha\beta}$ *dès que* $\operatorname*{Max}_{F}(h^{\alpha\beta}X_\alpha X_\beta/l^{\alpha\beta}X_\alpha X_\beta)<\infty$.

Ces lemmes seront démontrés en détail ailleurs. Les lemmes 1 et 2 entraînent la condition du lemme 3 si $u_\alpha(x)$ et $v_\alpha(x)$ sont du type $\bar{T}$, donc

THÉORÈME. — *Soit sur* V_n, $u_\alpha(x)$ *un champ* $\bar{T}$ *continu de vecteurs unitaires temporels. Si* V_n *est complète dans la métrique*

$$h_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2u_\alpha u_\beta$$

elle l'est dans toute métrique

$$l_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2v_\alpha v_\beta,$$

où $v_\alpha(x)$ *est un champ* $\bar{T}$ *de vecteurs unitaires temporels.*

Remarquons que si V_n est compact, tout champ continu de vecteurs unitaires temporels est un champ T : par suite V_n est complète au sens précité.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la détermination directe de la température de transition de fragilité des aciers.* Note de MM. **Georges Vidal** et **Anatole Popoff**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que les aciers à l'état ferritique présentent une brusque discontinuité des caractéristiques mécaniques de traction à une certaine température d'essai, qui est dite « température de transition » et qui est, en général, très inférieure à la température ambiante ; en effet, lorsque la température devient inférieure à cette température de transition θ_t, on constate une augmentation caractéristique de la charge de rupture R et de la limite élastique E ainsi qu'une diminution sensible de l'allongement à la rupture A (*fig.* 1). En termes usuels, l'acier devient fragile en dessous de cette température de transition, qui a pris une importance croissante pour l'explicitation de certains phénomènes des aciers, en particulier la fragilité de revenu des aciers spéciaux (1), (2) et la fatigue des aciers soumis à des efforts alternés (3).

Pour déterminer cette température de transition, le moyen classique consiste à effectuer de nombreux essais à différentes températures dont la réalisation est, au surplus, délicate principalement dans les essais de traction. Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant de développer une nouvelle méthode qui donne directement la température de transition en traction et qui repose sur le principe suivant :

Par un réfrigérant quelconque, tel qu'un gaz liquéfié, on porte l'éprouvette à une température dont la seule condition est d'être inférieure à la température de transition. On soumet alors l'éprouvette à une charge

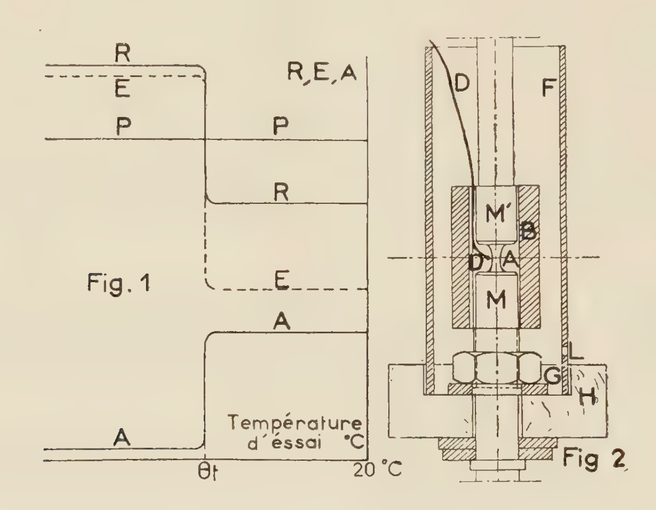
---

(1) H. Jolivet et G. Vidal, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 664.

(2) G. Vidal, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 394.

(3) Mac Grégor, *Fatigue and fractures of Metals*, New-York, 1952, p. 229-249.

constante P (*fig.* 1) telle que cette valeur soit, d'une part, inférieure à la limite élastique E en dessous de la température de transition et, d'autre part, supérieure à la charge de rupture R au-dessus de cette même température. Si, après avoir éliminé le gaz liquéfié, on laisse l'éprouvette se réchauffer lentement et uniformément, l'éprouvette se rompra à une tem-



pérature qui sera précisément égale — ou du moins très voisine — de la température de transition. Ce principe de mesure permet ainsi une détermination directe de la température de transition en traction, en n'exigeant préalablement que la détermination commode des caractéristiques de traction à la température ambiante et à celle du gaz liquéfié.

Nous avons vérifié la bonne application de ce principe en utilisant le montage reproduit à la figure 2. Solidaire de deux mors M et M', l'éprouvette de traction A est entourée d'un tube épais en cuivre B qui assure l'inertie calorifique nécessaire à l'homogénéité de la température et à la lenteur du réchauffement; une rainure longitudinale permet de faire passer un thermocouple D en cuivre-constantan; un tube extérieur F ouvert aux deux extrémités repose dans une gorge circulaire G remplie d'eau et ménagée dans un fond en bois H qui est, d'une manière étanche, solidaire du mors inférieur M. En remplissant l'intérieur du tube F avec de l'azote liquide, l'eau devient glace dans la gorge G en assurant ainsi automatiquement l'étanchéité avec la pièce en bois B. Quand l'ensemble est à la température de l'azote liquide, on établit sur l'éprouvette la charge P, on élimine l'azote liquide en perçant en L et on laisse l'ensemble se réchauffer en mesurant la température au moment de la rupture.

Des déterminations ont été effectuées sur un acier qui comporte 0,1 % de C, 1,4 % de Cr, 3,7 % de Ni et qui a subi le traitement thermique consistant en un maintien de 1 h à 820° C suivi d'une trempe à l'eau et

d'un revenu à 600° C. La charge de rupture et la limite élastique de cet acier sont respectivement de 95 et 88 kg/mm² à 18° C, de 137 et 135 kg/mm² à — 196° C. En adoptant une charge P correspondant à une contrainte de 111 kg/mm² et en opérant comme précédemment défini, on constate que la rupture se manifeste en quelques secondes sous une vitesse de réchauffement de 4 degrés/mn; les températures de transition mesurées sont égales à — 118, — 116 et — 113° C.

Ainsi, il est possible de déterminer directement la température de transition de fragilité en traction qui est moins empirique que celle déterminée aux essais de résilience.

En outre, on peut penser que cette nouvelle méthode permettra d'étudier plus rationnellement, d'une part le phénomène proprement dit de fragilité des aciers aux basses températures et, d'autre part, les divers autres phénomènes de fragilité ou de fatigue qui sont utilement explicités par les températures de transition; il est également permis d'envisager une généralisation de ces phénomènes de fragilité à d'autres alliages que les aciers ferritiques, ainsi que le laissent prévoir quelques observations sur des alliages de cuivre ([4]) et sur certains aciers austénitiques au nickel et au nickel-chrome ([5]).

ASTRONOMIE. — *De l'effet cylindrique sur la période de rotation photométrique de l'astéroïde* (433) *Éros.* Note de M. **Charles Cailliatte**, présentée par M. André Danjon.

En discutant les observations de minimum d'éclat d'Éros pendant les oppositions de 1930 à 1952, on trouve que la durée photométrique de la période de rotation de la planète dépend, non seulement de la variation de position du méridien astrographique origine, mais aussi de celle des différences d'ascension droite et de déclinaison érocentriques du Soleil et de la Terre.

Pour déterminer la période de rotation sidérale d'une planète quelconque, on réduit d'abord la période apparente au centre de l'astre en retranchant des résultats bruts de l'observation l'aberration planétaire, soit $0^{j},0058\,\Delta$ (Δ étant la distance géocentrique de l'astre).

Il faut ensuite choisir un méridien astrographique origine (le nœud ascendant de son équateur sur l'écliptique par exemple) et y rapporter les observations.

Lorsqu'il s'agit d'Éros, la période P est celle qui sépare deux minimums d'éclat consécutifs; c'est donc la demi-période de rotation puisque l'astre a photométriquement une forme cylindrique allongée tournant autour d'un

([4]) Mac Lean et Northcott, *J. Inst. Metals*, 72, 1946, p. 583.

([5]) P. Chevenard, *Revue de Métallurgie*, 19, 1922, p. 209.

petit axe de symétrie approchée, comme nous l'avons démontré précédemment [1].

Soit A l'ascension droite érocentrique de la Terre, déterminée comme ci-dessus mais en prenant pour origine l'un ou l'autre nœud puisqu'il ne s'agit que d'une demi-période ($A < 180°$), sens direct, et $K_1 = P/180°$ le temps que met Éros pour tourner de un degré en longitude; E, le nombre de périodes sidérales qui séparent l'époque origine érocentrique T_0, où l'on a fait $A_0 = O$, de l'époque apparente géocentrique T_g de l'observation du minimum. Nous avons remarqué que, pour qu'il y ait compatibilité entre les observations, il fallait donner à K_1 le signe plus, c'est-à-dire faire tourner Éros en sens direct. Si T_e est l'époque érocentrique correspondant à T_g, on a d'abord

(1) $$T_e = T_g - 0^j,0058\,\Delta = T_0 + PE + K_1 A.$$

Cette formule serait suffisante pour un astre quasi sphérique.

Pour Éros, nous trouvons dans la représentation des résidus systématiques. Il est évident que la forme de l'astre fait varier l'instant du minimum avec :

1° La différence des ascensions droites du Soleil, A', et de la Terre A. Il y aura retard si $A' > A$ et avance si $A' < A$.

2° La différence des déclinaisons érocentriques du Soleil, D', et de la Terre, D.

Nous avions remarqué [1] qu'il existait des différences notables entre les parties Nord et Sud d'Éros, ce qui nous a amené à prendre deux séries d'équations aux résidus, pour $D' - D > O$ et pour $D' - D < O$ (Nord +, Sud —).

Soit $\Delta T = T_{e(obs.)} - T_{e(calc.)}$ le résidu, pris dans le sens $o - c$ entre les époques érocentriques déterminées par la formule (1).

De l'étude par les moindres carrés de 45 minima des deux espèces, dus à plusieurs observateurs [2], et pris dans les oppositions de 1930-1931, 1937-1938, 1940, 1942, 1951-1952, nous avons conclu aux formules

$$D' - D > 0: \quad \Delta T = K_2(A' - A) - K_3 D\,|D' - D|,$$
$$D' - D < 0: \quad \Delta T = K_2(A' - A) - K_4\,|D' - D|.$$

Il en résulte pour l'expression du minimum d'éclat érocentrique :

$$D' - D > 0: \quad T_e = \text{J.D.}\,2428806,304 + 0^j,10979693\,E + 0^j,00061\,A + 0^j,00016\,(A' - A) - 0^j,000016\,D\,|D' - D|,$$

$$D' - D < 0: \quad T_e = \text{J.D.}\,2428806,304 + 0^j,10979693\,E + 0^j,00061\,A + 0^j,00016\,(A' - A) - 0^j,00055\,|D' - D|.$$

---

(1) C. Cailliatte, *Bull. Astr.*, 13, 1949, fasc. 1, p. 21.

(2) L'ensemble des auteurs ci-dessous désignés : Bailey, *Annals of Harvard College Observatory*, 72, n° 5, p. 165; Lacchini, *Astronomische Nachrichten*, 241, 1931, p. 15-67; Graff *Ibid.*, 241, 1931, p. 111; Beyer, *Ibid.*, 254, 1935, p. 166; Beyer, *Ibid.*, 267, 1938, p. 23; Roach, *Astrophys. J.*, 95, 1942, p. 310; Himpel, *Astronomische Nachrichten*, 274, 1944, p. 135; Kaho, *Tokyo Astronomical Bulletin*, 2e série, 1949, n° 18; Beyer, *Astronomische Nachrichten*, 281, 1953, p. 121.

qui conduisent aux résidus *o* — *c* suivants :

Oppositions.	Nombre observations utilisées.	Résidu moyen.	Résidus maxima.		Variation de la somme termes en K.	
		j	j		j	j
1903	9	+0,007	+0,012	–	−0,005	−0,001
1930-1931	41	−0,001	+0,020	−0,012	−0,002	+0,015
1937-1938	20	+0,0002	+0,007	−0,007	+0,015	−0,005
1940	6	+0,002	+0,005	−0,001	+0,002	−0,002
1942	24	−0,0005	+0,043	−0,025	+0,019	+0,006
1945	1	+0,009	–	–	–	–
1951-1952	32	+0,0001	+0,013	−0,012	+0,009	+0,001

On pourrait expliquer l'importance que peuvent prendre les termes en D, D′, qui arrivent à masquer le terme principal K_1A, par l'existence de directions privilégiées à la surface du corps, qui seraient obliques par rapport à la section droite.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la mesure des intensités relatives des raies de* [O III] *et de la raie* H_β *dans les spectres des nébuleuses planétaires.* Note de M. **Henri Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

Le rapport des intensités $I(5\,007 + 4\,959)/I(H_\beta)$ mesuré par Liller et Aller, avec un photomètre photoélectrique associé à un prisme-objectif, diffère parfois très notablement du rapport tiré des mesures photographiques de l'auteur. La différence de grandeur des images explique ces désaccords et l'emploi d'un spectrographe à fente fine paraît la seule méthode correcte d'observation.

Avec un photomètre à cellule photoélectrique, W. Liller et L. H. Aller (¹) ont mesuré, dans 11 nébuleuses planétaires, le rapport

$$r = \frac{I(5\,007 + 4\,959)}{I(H_\beta)}$$

entre la somme des intensités des raies 5 007 et 4 959 Å et l'intensité de la raie H_β. Par spectrophotométrie photographique, j'ai mesuré, dans les mêmes nébuleuses, le rapport $I(4\,959)/I(H_\beta)$ (²). On en tire aisément le rapport *r*, connaissant les probabilités de transition des deux raies de [O III] (³) issues du même niveau initial ^1D :

$$r = 3{,}93\,\frac{I(4\,959)}{I(H_\beta)}.$$

Le rapport ainsi calculé sera, dans la suite, désigné par r'.

(¹) *Astrophys. J.*, 120, 1954, p. 48.

(²) H. Andrillat, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1781.

(³) R. Garstrang, *Monthly Notices*, 111, 1951, p. 115.

Dans l'ensemble les deux séries de déterminations s'accordent assez bien, mais, pour quelques nébuleuses, comme NGC 7 662, on observe, entre r et r', des différences importantes, qui ne peuvent résulter d'erreurs de mesure.

Liller et Aller se servent d'un prisme-objectif et leurs mesures portent sur une région étendue de chaque nébuleuse. Avec un miroir de 7,2 m de longueur focale, je projette l'image nébulaire sur la fente d'un spectrographe. Celle-ci reçoit, dans sa hauteur, l'image d'un diamètre entier de la nébuleuse, mais sa largeur (50 à 60 μ) ne couvre qu'un dixième ou un vingtième du diamètre de l'image. De plus les spectres sont enregistrés dans leur région centrale, en sorte que mes mesures ne portent finalement que sur une très petite partie de la nébuleuse.

Il est naturel de rechercher dans la différence de ces deux techniques l'origine des désaccords constatés. On remarque en effet, sur mes clichés, que, suivant la nébuleuse examinée, la longueur de la raie H_β peut être bien inférieure, égale ou (rarement) supérieure à celle de la raie 4 959 Å.

Mesurons au microscope la hauteur d_λ d'une raie spectrale d'intensité $I(\lambda)$ et assimilons, en première approximation, l'image monochromatique de la nébuleuse planétaire à un cercle de diamètre d_λ, de brillance uniforme. L'intensité globale que mesurerait une cellule photoélectrique recevant l'image entière de la nébuleuse serait proportionnelle au produit $d_\lambda^2\, I(\lambda)$. Mes mesures permettent de calculer le rapport $\rho = r'\, d^2{}_{4959}/d^2\, H_\beta$.

J'indique dans le tableau ci-dessous, pour chacune des nébuleuses étudiées par Liller et Aller, la hauteur en millimètres des raies 4 959 Å et H_β sur mes clichés, les rapports r' et ρ déduits de mes mesures, le rapport r mesuré par Liller et Aller et enfin la différence $\rho - r$.

NGC.	d_{4959}.	d_{H}.	r'.	ρ.	r.	$\rho - r$.
6 210	0,33	0,275	11,5	16,6	15,1	+ 1,5
6 543	0,475	0,475	11,1	11,1	8,86	+ 2,2
6 572	0,265	0,25	11,7	13,1	15,6	— 2,5
6 818	0,45	0,45	23,1	23,1	11,6	+ 11,5
6 826	0,83	0,56	5,86	12,8	9,32	+ 3,5
7 009	0,70	0,53	8,65	14,7	16,1	— 1,4
7 027	0,335	0,275	12,6	18,1	20,2	— 2,1
7 662	0,485	0,30	5,77	14,8	18,2	— 3,4
1 535	0,425	0,425	19,7	19,7	15,4	+ 4,3
2 149	0,36	0,36	7,35	7,35	5,4	+ 2,0
IC 418	0,325	0,355	2,02	1,72	1,78	— 0,06

En dépit de l'approximation assez grossière que représente l'assimilation des images nébulaires monochromatiques à des cercles de brillance uniforme, on constate que les différences $\rho - r$ sont, dans l'ensemble, compatibles avec les erreurs de mesure. Seule fait exception la nébuleuse NGC 6 818, pour laquelle je ne dispose que d'une seule détermination. On notera du reste que,

dans son cas L. H. Aller ([4]) avait trouvé précédemment, par spectrophotométrie photographique, $r=17$.

Les désaccords constatés entre les quantités r et r' peuvent donc bien résulter du fait que la première concerne une région étendue de la nébuleuse, la seconde une très petite région près du centre. On fait intervenir r ou r' dans la détermination du rapport $r(\mathrm{O\,III})=\mathrm{I}(5\,007+4\,959)/\mathrm{I}(4\,363)$, qui sert à évaluer la température électronique T_e. Or, la relation établie entre T_e et $r(\mathrm{O\,III})$ ([5]) n'est valable que dans un volume assez petit pour qu'on puisse y considérer comme uniforme la population de chacun des 3 niveaux ^1S, ^1D et ^3P. Cette condition peut être considérée comme satisfaite dans le cas de mes mesures ; elle ne l'est certainement pas quand on fait intervenir à la fois les régions interne et externe de la nébuleuse. Loin du centre, il arrive fréquemment que les raies 5 007 et 4 959 Å de (O III) soient seules émises.

Ainsi, lorsqu'on cherche à évaluer la température électronique, les mesures photographiques sur des spectres pris avec un spectrographe à fente fine peuvent être plus correctes, malgré leur moins grande précision, que les mesures photoélectriques portant sur des images monochromatiques nécessairement assez étendues et souvent mal séparées.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude du rayonnement radioélectrique solaire sur* 9 350 MHz, *au voisinage du coucher et du lever du Soleil*. Note de MM. **Ilya Kazes** et **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. André Danjon.

On décrit des observations du rayonnement radioélectrique solaire sur 3,2 cm de longueur d'onde qui ont permis de mettre en évidence au voisinage de l'horizon la réfraction et l'absorption atmosphérique ainsi qu'un phénomène de scintillation.

Depuis juin 1954 des mesures journalières du rayonnement radioélectrique solaire sur 9 350 MHz (3,2 cm) sont effectuées au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure à Paris. L'antenne est un miroir parabolique de 1,50 m de diamètre; sa monture est équatoriale et son entraînement automatique. Le principe du récepteur utilisé a été décrit précédemment ([1]). Le diagramme de réception a une ouverture à demi-puissance de 85′.

On s'est attaché particulièrement à l'étude du rayonnement au voisinage du coucher et du lever du Soleil; étude pour laquelle la situation dégagée de l'appareil est particulièrement favorable. L'horizon du lieu est à $+30'$ environ.

1° Nous avons d'abord mesuré la réfraction atmosphérique pour la longueur

---

([4]) *Astrophys. J.* 113, 1951, p. 125.

([5]) M. J. Seaton, *Monthly Notices*, 114, 1954, p. 154.

([1]) J. Arsac, E. J. Blum, J. H. Lestel et J. L. Steinberg, *Onde Électrique*, 33, 1953, p. 527.

d'onde de 3,2 cm en mesurant séparément ses composantes en coordonnées équatoriales :

— La mesure de l'angle horaire apparent du Soleil s'effectue simplement en laissant le Soleil défiler dans le lobe de l'antenne maintenue fixe ; la précision obtenue est de l'ordre de 1'. La courbe ΔH de la figure 1 représente la composante équatoriale de la réfraction déduite de la moyenne des mesures effectuées au lever et au coucher du Soleil des 18, 19 et 20 janvier 1955.

La mesure de la variation de la déclinaison $\Delta\delta$ qui nécessite un pointage manuel donnant le maximum d'intensité sur le Soleil est réalisée à $\pm 4'$ près.

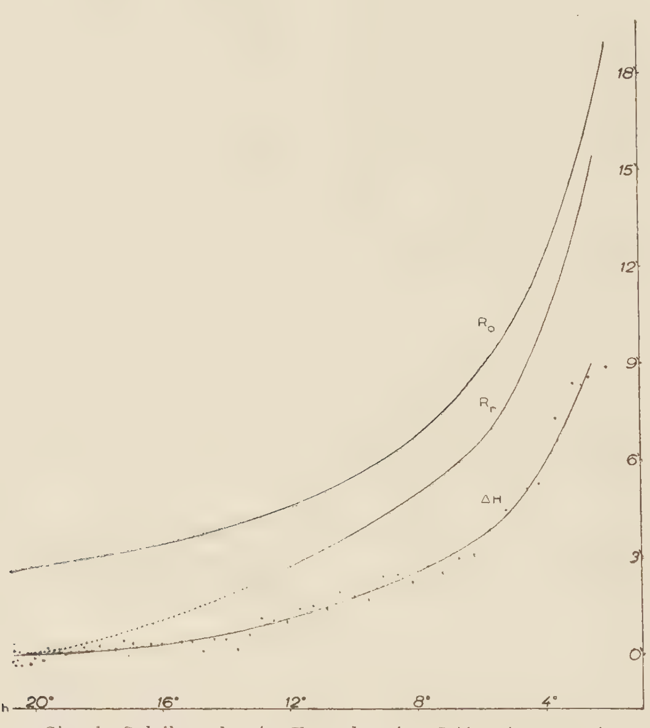


Fig. 1. — *En abscisse :* Site du Soleil en degrés. *En ordonnées :* Réfractions en minutes d'arc ; R_0 réfraction optique ; R_r, réfraction radioélectrique sur 9350 Mhz ; ΔH, composante équatoriale de R_r.

A la précision de nos mesures, la réfraction trouvée est verticale c'est-à-dire que les valeurs de la réfraction totale R_r déduites des formules $R_r = H/\sin S$ (S étant l'angle à l'astre) et $R_r^2 = (\Delta H)^2 + (\Delta\delta)^2$ sont compatibles. Entre 2° et 13°, la réfraction a été calculée à partir de la première formule (courbe R_r de la figure 1) sa valeur est connue avec une erreur inférieure à 1'. Au-delà de 13°, la mesure de R_r repose sur celle de $\Delta\delta$ et de nouvelles mesures devront être faites en été pour en améliorer la précision.

2° Lorsque l'élévation du Soleil au-dessus de l'horizon devient inférieure à une vingtaine de degrés, l'intensité moyenne du rayonnement reçu commence à diminuer de façon notable. Cette atténuation est, sans doute, due au moins

en grande partie, à l'absorption par l'oxygène et sera décrite ultérieurement avec plus de détails.

3° A partir d'une quinzaine de degrés se produisent des variations d'intensité quasi périodiques. La figure 2 représente un enregistrement typique du coucher du Soleil non corrigé de la réfraction. L'amplitude de ces variations,

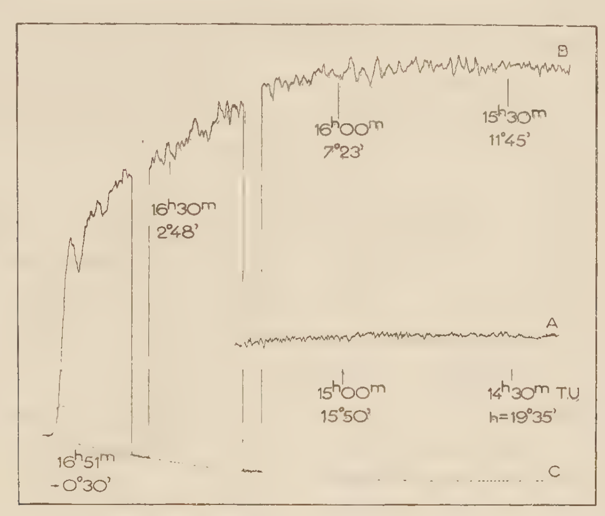


Fig. 2. — Variation apparente du rayonnement solaire sur 9350 Mhz le 20 octobre 1954; les courbes A et B tracées à la même échelle représentent la variation observée du rayonnement solaire, C, celle du rayonnement du ciel.

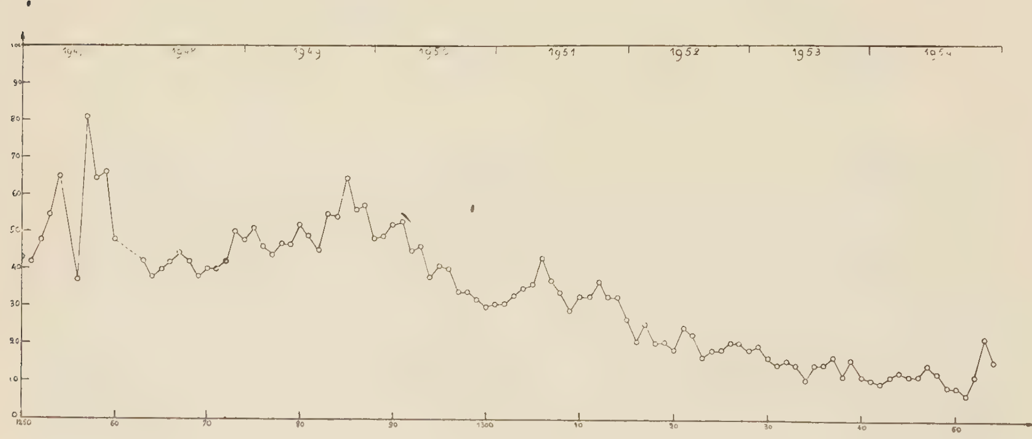
qui peut dépasser 5 % de l'intensité moyenne, augmente quand le site de l'astre diminue et paraît dépendre fortement des conditions météorologiques. Étant donné la finesse du lobe principal de l'antenne et l'amplitude réduite des lobes secondaires (inférieure à 1 %) il semble exclu que cette modulation soit due à des effets d'interférence avec des obstacles terrestres; sans doute s'agit-il d'un phénomène purement atmosphérique. Il est bon de préciser que ces fluctuations ne proviennent pas d'un dépointage momentané, dû par exemple à une variation de la direction apparente de la source. En effet, ces fluctuations persistent lorsque l'on assure un pointage correct permanent du Soleil. De plus, si l'on dépointe volontairement l'antenne, de façon à diviser par 2 l'intensité reçue, ces ondulations diminuent notablement alors qu'elles devraient augmenter s'il s'agissait d'un effet de dépointage.

ASTROPHYSIQUE. — *Variation de la couronne monochromatique de 1947 à 1954.* Note de M. **Bernard Vauquois**, présentée par M. André Danjon.

On étudie la variation de la couronne sur 5303 Å au cours de huit années d'observations (février 1947 à décembre 1954). La courbe d'intensité met en évidence un rapport 10 entre les périodes de maximum et de minimum d'activité.

L'émission de la couronne monochromatique au cours d'un cycle précédent (1939-1949) a fait l'objet d'une étude de M. Waldmeier [1]. Une étude analogue est reprise ici sur une période de huit ans, en utilisant principalement les mesures du Pic du Midi. Bien que ne couvrant pas un cycle complet, la période envisagée comprend les années de maximum et de minimum d'activité. Pour représenter l'émission coronale, nous calculons pour chaque rotation un nombre représentant l'intensité moyenne de la raie verte. Dans ce but nous choisissons neuf jours *régulièrement répartis* dans la rotation et nous faisons pour chacun d'eux la moyenne des mesures effectuées de 5 en 5 degrés autour du disque; la moyenne de ces neuf jours détermine alors l'indice cherché de l'émission de la raie verte au cours de la rotation. La courbe de la figure 1 représente la variation de cet indice de la rotation 1250 à la rotation 1354. Les observations du Pic du Midi ne suffisent pas pour donner tous les jours nécessaires au calcul; aussi ont-elles été complétées par les mesures des observatoires du Wendelstein et de Kanzelhöhe. Ces dernières ont été ramenées à l'échelle des mesures du Pic du Midi au moyen de relations empiriques établies d'après les jours d'observation communs aux trois observatoires.

Discutons la précision des points obtenus sur la figure 1.



Intensité moyenne par rotation de la raie verte (5 303 Å) en fonction du temps. L'unité d'intensité est celle utilisée par l'Observatoire du Pic du Midi.

Une première erreur provient du fractionnement des résultats d'observations utilisés. L'espacement des jours choisis nous expose en effet à omettre des plages brillantes de faible surface et ainsi à adoucir la courbe d'intensité lorsque l'activité solaire est faible. Signalons toutefois que ce cas est assez improbable; en outre il est sans conséquence en période de forte activité.

---

(1) *Z. Astrophys.*, **26**, 1949, p. 264.

Une autre incertitude provient de l'hétérogénéité des données car environ le tiers des mesures utilisées sont celles des observatoires du Wendelstein et accessoirement de Kanzelhöhe. Les relations empiriques de correspondance entre ces mesures et celles du Pic ont fait l'objet d'une étude spéciale; l'expérience a montré qu'elles donnent de bons résultats au cours de l'année pour laquelle elles ont été calculées; par contre, elles se sont avérées médiocres pour les années voisines; aussi avons-nous déterminé ces relations pour chaque année. De ce fait les erreurs dues à l'hétérogénéité des mesures sont rendues comparables aux erreurs qui résultent de l'emploi des seules données du Pic.

La courbe de la figure 1 accuse un maximum d'activité en septembre 1947 (rotation 1257) et un minimum en septembre 1954 (rotation 1351). Entre ces rotations le rapport des intensités moyennes est 10. En admettant que l'émission de la raie verte ne dépende pas de la température, mais soit seulement proportionnelle au carré de la densité électronique, cette dernière quantité aurait varié dans un rapport d'environ 3 pendant ce cycle. Ce résultat est légèrement supérieur à celui donné par H. C. van de Hulst [2].

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Le principe de Feynman en mécanique quantique non relativiste.* Note de M. **Roland Omnès**, présentée par M. Joseph Pérès.

Justification mathématique du principe de Feynman dans certains cas simples.

Étant donné le lagrangien $L(\mathbf{r},\ t,\ d\mathbf{r}/dt)$ d'une particule, il passe en général une extrémale de l'action $S=\int L\,dt$ et une seule par deux points $A(\mathbf{r},\ t)$ et $B(\mathbf{R},\ T)$, $T>t$. Soit $S(\mathbf{r}t,\ \mathbf{R}T)$ la valeur correspondante de l'action que nous supposerons minimale. On vérifie aisément que la connaissance de cette fonction S donne toutes les propriétés du système et qu'en particulier elle permet de déterminer le lagrangien et les trajectoires.

Soit $\rho=\boldsymbol{\varphi}(\tau)\ t\leq\tau\leq T$ l'équation de cette extrémale. Une trajectoire virtuelle quelconque joignant les points d'espace-temps A et B sera représentée par $\boldsymbol{\rho}=\boldsymbol{\varphi}(\tau)+\mathbf{f}(\tau)$, la fonction $\mathbf{f}$ s'annulant aux bornes t et T. Nous introduirons une topologie dans l'espace des fonctions $\mathbf{f}$ de la façon suivante : Un voisinage de l'unité sera l'ensemble des fonctions donnant à l'action une valeur comprise entre $S(\mathbf{r}t,\ \mathbf{R}T)$ et $\mu\ (\mu>S)$. Cet espace constitue alors un groupe topologique non compact.

Dans ce groupe, nous introduirons la mesure $M(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}T)$ de l'ensemble des éléments tels que la valeur correspondante de l'action soit comprise

---

([2]). *The Sun*, University of Chicago Press.

entre μ et $\mu + d\mu$ et nous poserons pour cette mesure l'axiome suivant

$$(1)\quad \begin{cases} M(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}T) = \int dv_\rho \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu_2\, M(\mathbf{r}t,\ \mu_1,\ \rho\tau)\, M(\ \tau,\ \mu_2,\ \mathbf{R}T)\, \delta(\mu - \mu_1 - \mu_2) \\ \qquad (t < \tau < T), \end{cases}$$

avec la restriction évidente

$$(2)\qquad M(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}T) = 0 \qquad \text{pour} \quad \mu < S(\mathbf{r}t,\ \mathbf{R}T).$$

L'axiome (1) est fondamentalement analogue à un principe de probabilités et (2) exprime que l'action est minimale sur la trajectoire classique.

Si nous introduisons la transformée de Fourier de la mesure

$$(3)\qquad G(\mathbf{r}t,\ s,\ \mathbf{R}T) = \int e^{i\mu s} M(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}T)\, d\mu,$$

(1) devient

$$(4)\qquad G(\mathbf{r}t,\ s,\ \mathbf{R}T) = \int G(\mathbf{r}t,\ s,\ \rho G)\, G(\rho\tau,\ s,\ \mathbf{R}T)\, dV\rho,$$

équation caractéristique de la fonction de Green donnant l'évolution dans le temps de la solution d'une équation opératorielle du type

$$(5)\qquad \frac{\partial\psi}{\partial t} = H(s)\psi,$$

où H est un opérateur linéaire dépendant du paramètre s. Les conditions aux bornes pour l'équation (4) sont déduites de la condition (2). (En général, la transformation de Fourier ne sera pas inversible.)

Cherchons l'opérateur H dans quelques cas simples.

Dans le cas d'une particule libre $L = (1/2)(d\mathbf{r}/dt)^2$ les calculs peuvent être menés complètement à partir de (1) et (2) et donnent

$$G(\mathbf{r}t,\ s,\ \mathbf{R}T) = -\frac{(1+i)\sqrt{s}}{8\pi^{\frac{3}{2}}(T-t)^{\frac{3}{2}}} \exp\left[\frac{is(\mathbf{R}-\mathbf{r})^2}{2(T-t)}\right],$$

où nous reconnaissons la fonction de Green de l'équation

$$-is\frac{\partial\psi}{\partial t} = \Delta\psi$$

qui, dans le cas particulier $s = 1/\hbar$ est l'équation de Schrödinger de la particule libre.

Dans le cas d'une particule soumise à un potentiel $V(\mathbf{r})$, on peut faire une étude locale approchée, analogue à celle donnée par Feynman [1] qui montre que l'équation (5), pour $s = 1/\hbar$ est l'équation de Schrödinger associée

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(\frac{\hbar^2}{2}\Delta - V\right)\psi$$

(1) *Rev. Mod. Phys.*, 20, 1948, p. 367.

et donc que l'évolution dans le temps de la fonction d'état sera définie par

(6) $$\psi(\mathbf{RT}) = \int e^{\frac{i\mu}{\hbar}} \mathrm{M}(\mathbf{r}t,\, \mu,\, \mathbf{RT})\,\psi(\mathbf{r}t)\,d\mathrm{V}r\,d\mu.$$

L'équation (6) n'est autre que l'expression du principe de Feynman pour la mécanique quantique non relativiste : « sommation de l'exponentielle de $i/\hbar$ fois l'action » sur toutes les trajectoires virtuelles.

Certaines généralisations des méthodes présentées ici sont évidentes mais la formalisation de la théorie fonctionnelle des opérateurs semble présenter de sérieuses difficultés, en particulier, elle paraît exiger d'étendre la notion de mesure de fonctions aux distributions.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les parties finies des intégrales de Riemann-Weyl et les procédés de régularisation.* Note de M. **A. González Domínguez**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une formule de régularisation pour les divergences ultraviolettes [formule (1)], qui fait usage essentiel du concept de partie finie *à l'infini* d'une intégrale de Riemann-Weyl divergente.

1. Soit $f(\mathrm{A})$, $[0 < a \leqq \mathrm{A} < \infty]$, une fonction qui tend vers l'infini lorsque $\mathrm{A} \to \infty$. Considérons les fonctions $\mathrm{K}(\mathrm{A}, m, z) = \mathrm{A}^z \log^m \mathrm{A}$, avec m entier non négatif, en convenant d'exclure la valeur $z = 0$, si $m = 0$. Soit $\mathrm{C}(\mathrm{A})$ une combinaison linéaire de fonctions K. Si la différence $f(\mathrm{A}) - \mathrm{C}(\mathrm{A})$ tend vers une limite finie lorsque $\mathrm{A} \to \infty$, nous dirons que cette limite est la partie finie à l'infini (ou bref : la partie finie) de $f(\mathrm{A})$ [1]. Cette partie existe dans le cas où $f(\mathrm{A}) = \int_a^{\mathrm{A}} \mathrm{G}(x)\,dx$, avec $\mathrm{G}(x) = \sum_\nu c_\nu x^{z_\nu} + h(x)$, $a > 0$, $h(x) \in \mathrm{L}_1(a, \infty)$, et c_ν, z_ν nombres complexes quelconques, avec $\mathrm{R}e z_\nu \geqq -1$.

Elle redonne, dans ce cas, la définition classique de partie finie, de M. Hadamard, mais transposée au cas où le point de non sommabilité de l'intégrande est le point à l'infini. Nous utiliserons le concept de partie finie à l'infini pour donner un sens à des intégrales de Riemann-Weyl d'ordre α divergentes, dont nous rappellons la définition [2] :

$$\mathrm{I}^{(\alpha)}_{\mathrm{RW}}\{f(x)\} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^\infty (t - x)^{\alpha-1} f(t)\,dt.$$

2. Soit $\mathrm{F}(k, m)$ une distribution dépendant d'un paramètre m, qui est un invariant lorentzien. Supposons que F ne soit pas intégrable ; mais que sa déri-

---

(1) La même définition est utilisée, avec le changement de variable $z = \varepsilon^{-1}$, par P. D. Methée, *Comm. Math. Helv.*, 28, 1954, p. 225-269.

(2) H. Weyl, *Vierteljahrschrift Naturforsch. Ges. Zürich*, 62, 1917, p. 296-302.

vée $n^{\text{ième}}$ par rapport à m, avec n suffisamment grand, que nous désignerons par $F^{(n)}(m, k)$, soit intégrable. Alors, pour donner un sens, d'une manière invariante, au produit scalaire divergent $\langle F(k, m), 1 \rangle$, nous ferons usage de la *formule de régularisation* suivante.

$$\boxed{\langle F(k, m), 1 \rangle_{\text{reg}} = (-1)^n \, \text{Pf.}\, I^{(n)}_{\text{RW}} \{ \langle F^{(n)}(k, m), 1 \rangle \}.} \tag{1}$$

Le principe de *l'intégratian par rapport aux masses*, qui est à la base même de l'idée de régularisation, admet comme on le voit, une formulation particulièrement simple dans le langage des distributions.

3. *Exemples.* — *a.* Énergie propre du photon [3]

$$F(k, m^2) = \frac{2ie^2}{(2\pi)^4} \int_0^1 \frac{k^2 \delta_{\mu\nu} - 2k_\mu k_\nu + kq\,\delta_{\mu\nu} - k_\mu q_\nu - k_\nu q_\mu + m^2 \delta_{\mu\nu}}{(k^2 + 2ukq + uq^2 + m^2 - iy)^2} \, du.$$

Ici k et q sont des tétravecteurs : $kq = k_1 q_1 + k_2 q_2 + q_3 k_3 - k_4 q_4$; $y > 0$. On obtient d'après (1) (il suffit de dériver deux fois par rapport à m^2)

$$\langle F(k, m^2), 1 \rangle_{\text{reg}} = \frac{-e^2}{4\pi^2} [q^2 \delta_{\mu\nu} - q_\mu q_\nu] S(q),$$

où

$$S(q) = \int_0^1 (u - u^2)(1 + \log(uq^2 - u^2 q^2 + m^2 - iy))\, du.$$

Si l'on « renormalise » cette expression

$$\{\langle F(k, m^2), 1 \rangle_{\text{reg}}\}_{\text{renorm}} = \frac{-e^2}{4\pi^2} [q^2 \delta_{\mu\nu} - q_\mu q_\nu][S(q) - S(0)],$$

on obtient, en y faisant $y \to 0$, le résultat de Gupta.

(*b*) $$F(k, m) = k_\sigma k_\tau (k^2 - m + iy)^{-3} \qquad (\sigma, \tau = 1, 2, 3, 4).$$

La formule (1) donne

$$\langle F(k, m), 1 \rangle_{\text{reg}} = \frac{-i\pi^2 \delta_{\sigma\tau}}{4} \log(m - iy).$$

Par conséquent (ce produit scalaire apparaît dans l'évaluation du moment magnétique anomal de l'électron) [4];

$$\langle (k_{44} - k_{xx})(k^2 - m + iy)^{-3}, 1 \rangle_{\text{reg}} = 0 \qquad (x = 1, 2, 3).$$

Plus généralement, la formule (1) donne la valeur zéro àtoutes les intégrales dites « ambiguës » qui apparaissent dans les termes non invariants de jauge.

---

(3) S. N. Gupta, *Proc. Phys. Soc.* A, 166, 1949, p. 129-138.

(4) *cf.* W. Heitler, *The Quantum theory of radiation*, Oxford, 1954, p. 313.

THERMIQUE. — *Sur l'inflammation dans une couche de charbon en grains* [1]. Note de MM. **Marcel Véron** et **Le Trung Chinh**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans un tube en silice *vertical* de diamètre égal à 3 cm, chauffé par un four électrique à température croissante « programmée » linéairement, on place un lit de charbon en grains, que traverse un courant d'air ascendant bien réparti par deux bouchons réfractaires à perforations multiples, encadrant la couche. La montée en température est lente (inférieure à 400° C/h); l'air et tout le charbon suivent pratiquement la même loi d'échauffement durant près d'une heure. Les températures entre les grains du lit de charbon sont simultanément mesurées par quatre couples situés à quatre niveaux différents, les lectures étant faites en multiples de 5° C.

Dans ces conditions, l'inflammation se produit brusquement *en un plan intérieur à la masse* (et non simultanément dans toute la masse); à partir de ce plan, l'inflammation régresse vers le bas par conduction vive et rayonnement, suivant le processus élémentaire communément connu sous le vocable « underfeed »; pendant les premiers instants, l'inflammation progresse aussi vers le haut par convection vive, conduction vive et rayonnement, suivant le processus dit « overfeed ».

Précédé de l'échauffement lent imposé par le four, le passage, sur un couple, du front d'inflammation descendant déclenche une montée soudaine et brutale de la température, avec point anguleux très marqué sur la courbe temps-température. La température du point anguleux est sensiblement la même pour tous les couples situés *au-dessous* du plan d'inflammation initial, et elle est exactement reproductible; nous l'appellerons *température d'inflammation.*

L'accélération brusque de la montée en température à un niveau donné est précédée d'un dégagement local de matières volatiles; le délai qui s'écoule entre le début de leur apparition hors du lit de charbon et l'apparition du point anguleux des températures à un niveau intérieur donné représente à peu près le temps qu'emploie le front d'inflammation à régresser depuis son emplacement initial jusqu'au niveau considéré.

La température d'inflammation T_i que nous avons définie et mesurée dépend un peu de la vitesse d'échauffement v du four, et elle varie dans le même sens. Avec un anthracite de Hongay à 8,2 % de matières volatiles, en grains calibrés de 2 à 3 mm sous une épaisseur de 5 cm, recevant un

(1) Le mot « grains » est employé ici au sens physique : industriellement, on appelle plutôt « granulés » les échantillons de petit diamètre que nous avons expérimentés.

débit d'air égal à 4 l/mn, on a relevé les correspondances suivantes :

v (°C/h)	400	300	200	150	→ 0
T_i (°C)	450	445	435	430	→ 400

Il faut sans doute y voir surtout l'influence de la préoxydation, qui précède l'inflammation durant un temps de plus en plus long (déjà supérieur à 1 h pour la vitesse de 400° C/h).

La température d'inflammation T_i ne dépend pratiquement pas du débit d'air dans tout le domaine expérimenté, de 3 à 7 l/mn.

La température d'inflammation T_i dépend du diamètre d des grains, et elle varie dans le même sens. Pour les conditions ci-dessus indiquées, avec $v = 400°$ C/h, on a relevé les correspondances suivantes :

d (mm)	5 à 4	4 à 3	3 à 2
T_i (°C)	475	465	450

(Une poussière de charbon pulvérisé en suspension dans l'air s'enflamme aussi à température croissante avec le diamètre des grains, mais par un autre mécanisme, et suivant une autre loi).

La température d'inflammation T_i dépend évidemment du combustible, et, dans l'ensemble, elle varie en sens inverse de l'indice de matières volatiles (V). Pour les mêmes conditions que ci-dessus, avec des grains d'anthracite calibrés de 3 à 2 mm, on a relevé les correspondances suivantes :

V (%)	3,9	4	6,1	7,8	8,2	9,3	10
T_i (°C)	520	530	450	435	450	440	380

les anomalies confirmant qu'un combustible (même anthraciteux) ne peut être complètement défini par son indice de matières volatiles.

Les températures d'inflammation T_i des mélanges de charbons ne sont pas des moyennes pondérées des T_i de leurs constituants : elles varient d'une façon non linéaire, mais continue et sans extrémums.

Enfin, l'addition de divers métaux ou sels en poudre dispersée altère plus ou moins la température d'inflammation T_i d'un charbon. A 4 % en poids, pour les mêmes conditions que ci-dessus ($T_i = 450°$ C sans addition), on a relevé les correspondances suivantes :

Addition	Cu.	Fe.	Cr.	Ni.	Al.	ClNa.	CO_3K_2.
ΔT_i (°C)	— 55	— 30	0	0	0	+ 10	+ 10

Une Note ultérieure traitera des autres aspects des phénomènes en cause.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la polarisation en haute fréquence d'une substance sphérique et d'un ensemble de particules parfaitement diélectriques.* Note (*) de M. **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Considérons un champ électrique périodique uniforme $\vec{h} = he^{j\omega t}$ agissant en régime quasi stationnaire sur un petit granule sphérique de rayon a $(2a \ll 2\pi c/\omega)$ et de pouvoir inducteur spécifique ε tel que l'a défini Becker [1].

Pour des solutions harmoniques, les équations de Maxwell en coordonnées sphériques rapportées au « grain » se réduisent aux trois équations suivantes :

Système de Gauss :

$$\frac{\varepsilon}{c} r^2 \sin\theta\, j\omega h_r = \frac{\partial}{\partial\theta}[r \sin\theta\, H_\varphi]; \tag{1}$$

$H_\theta = H_r = 0$:

$$\frac{\varepsilon}{c} r \sin\theta\, j\omega h_\theta = -\frac{\partial}{\partial r}[r\sin\theta\, H_\varphi]; \tag{2}$$

$h_\varphi = 0$:

$$-\frac{1}{c} r\, j\omega H_\varphi = \frac{\partial}{\partial r}\left[r h_\theta - \frac{\partial h_r}{\partial\theta}\right], \tag{3}$$

$$2a \ll \frac{2\pi c}{\omega}. \tag{4}$$

(H, champ magnétique $\vec{H} = He^{j\omega t}$ et h sont indépendants du temps).

En posant $S = r\sin\theta\, H_\varphi$ et $K^2 = \omega^2\varepsilon/c^2$ l'ensemble des équations précédentes conduit à

$$\frac{\partial^2 S}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 S}{\partial\theta^2} - \frac{1}{r^2}\operatorname{cotg}\theta\frac{\partial S}{\partial\theta} + K^2 S = 0 \tag{5}$$

qui se décompose en deux équations, l'une liée aux polynomes associés de Legendre, l'autre une fonction de Bessel.

Leur étude conduit aux résultats suivants :

A l'intérieur du grain :

$$S_i = A r^{\frac{1}{2}} J_{\frac{3}{2}}(Kr)\sin^2\theta. \tag{6}$$

A l'extérieur du grain :

$$S_e = h_0\left[-j\omega\frac{r^2}{2} + \frac{B}{r}\right]\sin^2\theta, \tag{7}$$

A et B sont donnés par les conditions de continuité

$$A = \frac{3j}{2c} h_0 \left[\frac{\omega\varepsilon a^{\frac{3}{2}}}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)}\right]$$

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) Becker, *Théorie des électrons.*

et

$$B = \frac{j}{2}\omega a^3\left[1 - \frac{3J_{\frac{3}{2}}(Ka)}{(\varepsilon - 1)J_{\frac{3}{2}}(Ka) + KaJ_{\frac{1}{2}}(Ka)}\right].$$

A l'aide de (1) et (2) on déduit par (6) les champs à l'intérieur de la particule

$$(8)\qquad h_r = \frac{c}{\varepsilon r^2 \sin\theta j\omega}\frac{\partial S}{\partial\theta} = \frac{3h_0 a^{\frac{3}{2}}}{(\varepsilon - 1)J_{\frac{3}{2}}(Ka) + KaJ_{\frac{1}{2}}(Ka)}\frac{J_{\frac{3}{2}}(Kr)}{r^{\frac{3}{2}}}\cos\theta,$$

$$(9)\qquad h_\theta = \frac{-c}{\varepsilon r \sin\theta j\omega}\frac{\partial S}{\partial r} = \frac{-3h_0 a^{\frac{3}{2}}}{(\varepsilon - 1)J_{\frac{3}{2}}(Ka) + KaJ_{\frac{1}{2}}(Ka)}\frac{KrJ_{\frac{1}{2}}(Kr) - J_{\frac{3}{2}}(Kr)}{2r^{\frac{3}{2}}}\sin\theta.$$

Puis leur composante suivant l'axe des z :

$$h_z = -h_\theta \sin\theta + h_r \cos\theta,$$

$$(10)\qquad h_z = h_0\frac{a^{\frac{3}{2}}K}{(\varepsilon - 1)J_{\frac{3}{2}}(Ka) + KaJ_{\frac{1}{2}}(Ka)}r^{-\frac{1}{2}}\left[J_{\frac{1}{2}}(Kr) + \left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta\right)J_{\frac{5}{2}}(Kr)\right].$$

A partir de $dP = [(\varepsilon - 1)/4\pi]h_z\,dv$, on déduit la polarisation

$$P = \frac{h_0 a^{\frac{3}{2}}K}{(\varepsilon - 1)J_{\frac{3}{2}}(Ka) + KaJ_{\frac{1}{2}}(Ka)}\frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi}$$

$$\times\int_0^a\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left[J_{\frac{1}{2}}(Kr) + \left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta\right)J_{\frac{5}{2}}(Kr)\right]r^{\frac{3}{2}}\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi,$$

$$(11)\qquad P = \frac{(\varepsilon - 1)a^3 J_{\frac{3}{2}}(Ka)}{(\varepsilon - 1)J_{\frac{3}{2}}(Ka) + KaJ_{\frac{1}{2}}(Ka)}h_0.$$

Si Ka est petit, on retrouve le résultat connu : $P = h_0[(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)]a^3$.

Remarquons que si ε est réel et très grand (cas de certains titanates), les racines du dénominateur de h_r, h_θ, h_z sont voisines de celles de $J_{3/2} = 0$. En tenant compte de (4), on est conduit à n'admettre comme racines que celles qui sont très inférieures à $\pi\sqrt{\varepsilon}$. *Pour ces valeurs, le champ électrique et, par conséquent l'énergie électrostatique, peuvent devenir extrêmement grands.* Ceci même pour des fréquences radioélectriques comme le prouvent quelques exemples numériques.

Enfin (11) définit un facteur de polarisation α,

$$(12)\qquad P = \alpha h_0 \qquad \text{avec} \qquad \alpha = \frac{(\varepsilon - 1)a^3 J_{\frac{3}{2}}(Ka)}{(\varepsilon - 1)J_{\frac{3}{2}}(Ka) + KaJ_{\frac{1}{2}}(Ka)}.$$

Le champ efficace dans un milieu dense valant $h_0 + (4\pi/3)P$, si l'on appelle τ le volume total occupé par les N particules dans un centimètre cube, on en

déduit la susceptibilité apparente,

$$(13)\quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{ap} = 1 + 4\pi \dfrac{P}{h_0} = \dfrac{[\varepsilon + 2 + 2\tau(\varepsilon - 1)]\, J_{\frac{1}{2}}(Ka) - (\varepsilon - 1)(1 - 2\tau)\, J_{\frac{5}{2}}(Ka)}{[\varepsilon + 2 - \tau(\varepsilon - 1)]\, J_{\frac{1}{2}}(Ka) + (\varepsilon - 1)(1 - \tau)\, J_{\frac{5}{2}}(Ka)} \\ \left(\tau = \dfrac{4\pi}{3} a^3 N;\ 0 < \tau < 1\right) \end{array} \right.$$

dont on peut séparer les parties réelle et imaginaire si ε est complexe.

SPECTROSCOPIE. — *Étude des raies d'absorption de la « série verte » de l'oxyde cuivreux* Cu_2O *aux très basses températures.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **René Reiss** et **Guy Perny**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude des raies d'absorption de la « série verte » de Cu_2O entre 196° K et 4,2° K.

L'étude de la « série verte » (1) de Cu_2O présentait de grandes difficultés, ne pouvant être faite qu'avec des lames extrêmement minces, difficiles à obtenir. Nous avons pu mettre au point une méthode de préparation qui permet, à présent, d'obtenir aisément des lames de 15 à 25 μ. Ces lames sont obtenues par oxydation superficielle d'une plaque de cuivre électrolytique et décollement de la couche d'oxyde par trempe.

Les échantillons préparés ainsi sont très transparents. Ils permettent d'observer la première raie de la série verte à des températures assez élevées. Nous avons effectué des mesures aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides (Laboratoire de Bellevue), mesures qui n'avaient pas été faites précédemment, ni par notre groupe, ni par Gross et ses collaborateurs (2). Par ailleurs, nous avons effectué des mesures sur la première raie de la série à 196° K et repris des mesures sur toutes les raies observables à la température de l'azote liquide. Les mesures aux basses températures ont donné les longueurs d'onde suivantes (à 1 Å près) pour les trois premières raies :

	He en ébullition.	H_2 en ébullition.	N_2 en ébullition.	196° K.
$n = 2$.......	5 468,1 Å	5 468,1 Å	5 494,2 Å	5 583 Å
$n = 3$.......	5 417,1 »	5 416,8 »	5 442,2 »	–
$n = 4$.......	5 401,9 »	5 402 »	5 425 »	–

Les mesures dans l'azote liquide concordent à 1 Å près avec nos mesures précédentes (1).

Nous avons pu représenter les nombres d'onde des raies observées aux diffé-

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67.

(2) E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, *Dok. U.R.S.S.*, 90, 1953, p. 745.

rentes températures, par les formules suivantes :

$$\text{He et } H_2 \text{ en ébullition : } \nu_n = 18\,598 - \frac{1242}{n^2} \ \text{cm}^{-1}, \qquad n = 2, 3, 4;$$

$$N_2 \text{ en ébullition : } \nu_n = 18\,514 - \frac{1252}{n^2} \ \text{cm}^{-1}, \qquad n = 2, 3, 4.$$

On voit que, comme pour la série jaune, le premier terme est fonction de la température, tandis que la constante de Rydberg réduite semble être à peu près invariable.

5417 Å 5402 Å
5468 Å 5377 Å (calc.)
"Série Verte"
T = 4,2 °K
n = 2 3 4 ... ∞

Le spectre ci-dessus, représente la série verte à la température de l'hélium en ébullition; la figure 1, la courbe photométrique d'un cliché de cette série; la figure 2 représente la variation du nombre d'onde de la raie $n = 2$ en fonction de la température.

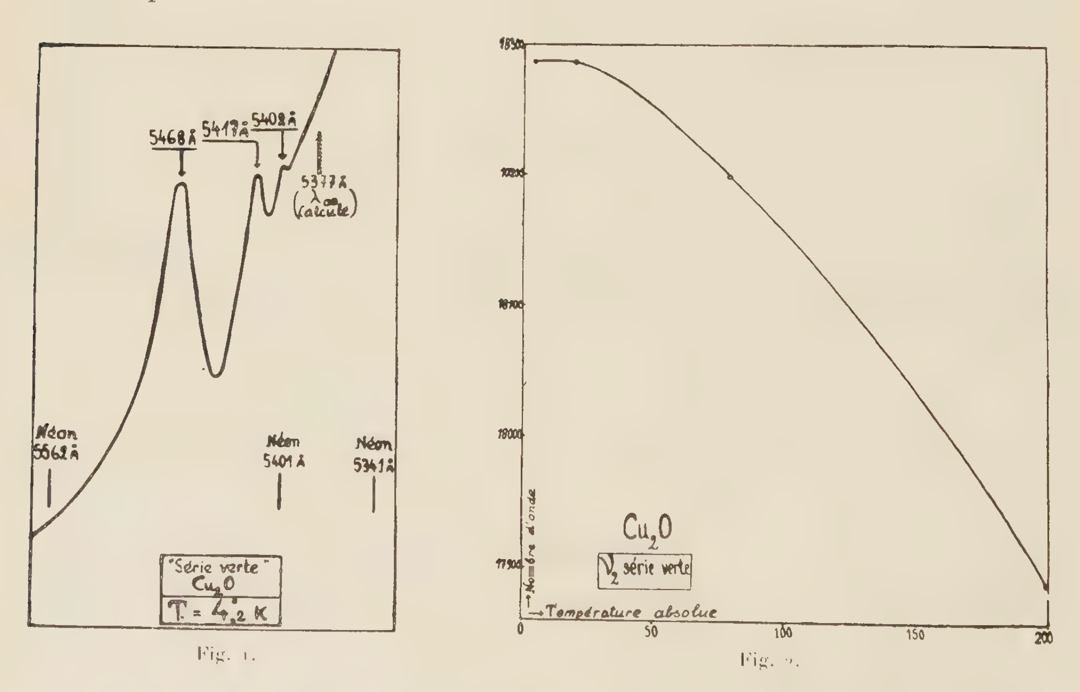


Fig. 1. Fig. 2.

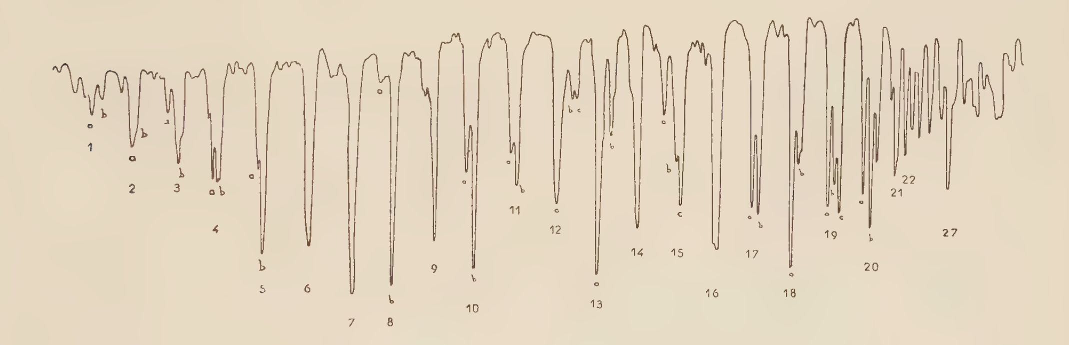
Nous avons, par ailleurs, repris des mesures relatives aux raies de la série jaune et avons retrouvé à toutes les basses températures (He, H_2, N_2) un bon

accord avec nos déterminations précédentes (à 1 Å près). Ce résultat prouve que la définition des températures de nos échantillons est bonne et reproductible dans la méthode utilisée.

SPECTROSCOPIE. — *Étalonnage de la bande de l'ammoniac à 1,98 μ.* Note (*) de M. **Claude Haeusler**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étalonné la bande de l'ammoniac à 1,98 μ, par rapport aux deux bandes du gaz carbonique à 1,96 et 2,01 μ respectivement. La structure rotationnelle de ces deux bandes est connue avec précision ([1]).

Le système dispersif est un réseau échelette à 600 traits/mm utilisé dans un montage de Pfund. Le détecteur est une cellule au sulfure de plomb, refroidie à la neige carbonique. La cuve contenant l'ammoniac a 35 cm de long, la pression de l'ammoniac était d'environ 10 cm de mercure. Sur l'axe du support de réseau est fixé un petit miroir concave qui forme l'image d'une fente lumineuse sur une règle graduée, la position de cette image détermine la position du réseau ([2]).



On enregistre le spectre du gaz carbonique et une série de tops, repérant la position du réseau. Puis on enregistre le spectre de l'ammoniac et une nouvelle série de tops. On détermine alors les nombres d'onde des raies de la bande de l'ammoniac à partir de ceux du gaz carbonique. La précision est meilleure que le 1/10e de cm^{-1} (à l'exception des raies 10 à 13, pour lesquelles la précision est inférieure au 1/10e de cm^{-1}).

Il est très difficile de donner une interprétation valable de cette bande, car, d'une part, elle est composée manifestement d'un mélange de bandes de

---

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) Goldberg, *Phys. Rev.*, 76, n° 12, 1949, p. 1848-1858.

([2]) M. G. Amat, M. P. Barchewitz et Mme M. L. Grenier-Besson, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 563.

combinaison perpendiculaires, et, d'autre part, la fréquence de la fondamentale ν_3 qui entre dans ces combinaisons est mal connue ([3]).

Plusieurs interprétations de la nature de cette bande ont déjà été proposées et en particulier la suivante : $\nu_3 + \nu_4$.

En fait, cette bande pourrait être considérée comme la superposition de trois bandes de combinaisons, ce qui en expliquerait la grande complexité. La position des centres de ces bandes, calculée approximativement, serait :

$$\nu_1 + \nu_4 = 4\,963,4\ \text{cm}^{-1} \quad (\text{type E}),$$
$$\nu_3 + 2\nu_2 = 5\,011\ \text{cm}^{-1} \quad (\text{type E}),$$
$$\nu_3 + \nu_4 = 5\,041,5\ \text{cm}^{-1} \quad (\text{type E} + \text{A}).$$

Ces trois combinaisons ont toutes le type de symétrie E. Leurs fréquences étant voisines, une résonance de Fermi importante doit donc en résulter. Les intensités des bandes de combinaisons $\nu_3 + 2\nu_2$ et de la composante E de $\nu_3 + \nu_4$ (qui devraient être faibles, car ν_3 est très faible) seraient augmentées par résonance avec $\nu_1 + \nu_4$.

Nous espérons confirmer cette interprétation lorsque nous aurons étudié la fondamentale ν_3.

N°	Nombres d'onde rapportés au vide (cm⁻¹).	N°	Nombres d'onde rapportés au vide (cm⁻¹).	N°	Nombres d'onde rapportés au vide (cm⁻¹).
1 *a*.......	4 927,3	10 *b*.......	5 016,6	17 *b*.......	5 086,1
1 *b*.......	4 929,9	11 *a*.......	5 025,0	18 *a*.......	5 094,0
2 *a*.......	4 936,7	11 *b*.......	5 026,1	18 *b*.......	5 095,4
2 *b*.......	4 937,6	12 *a*.......	5 035,5	19 *a*.......	5 103,2
3 *a*.......	4 947,7	12 *b*.......	5 039,5	19 *b*.......	5 104,9
3 *b*.......	4 945,4	12 *c*.......	5 040,5	19 *c*.......	5 106,0
4 *a*.......	4 955,9	13 *a*.......	5 046,0	20 *a*.......	5 112,2
4 *b*.......	4 957,1	13 *b*.......	5 049,0	20 *b*.......	5 114,1
5 *a*.......	4 966,3	14	5 056,1	20 *c*.......	5 115,6
5 *b*.......	4 967,3	15 *a*.......	5 062,7	21	5 120,6
6	4 976,9	15 *b*.......	5 065,8	22	5 123,3
7	4 986,9	15 *c*.......	5 066,8	23	5 124,9
8 *a*.......	4 993,4	16 *a*.......	5 075,4	24	5 126,9
8 *b*.......	4 996,8	16 *b*.......	5 076,0	25	5 129,5
9	5 006,8	16 *c*.......	5 076,4	26	5 132,1
10 *a*.......	5 014,5	17 *a*.......	5 084,7	27	5 134,5

([3]) Certains auteurs proposent 3 414 cm⁻¹, d'autres 3 450 cm⁻¹.

EFFET RAMAN. — *Spectre de Raman de l'eau de cristallisation du fluosilicate de zinc hexahydraté, à basse température.* Note de M[me] **Annette Weil-Marchand**, présentée par M. Jean Cabannes.

A basse température les bandes Raman de l'eau se résolvent en raies. Plusieurs hypothèses sur l'orientation des molécules sont exposées.

Le fluosilicate de zinc cristallise dans le système rhomboédrique. Il appartient au groupe spatial $C_{3i}^2 - R\bar{3}$. La maille élémentaire contient une seule molécule de $[SiF_6]Zn(H_2O)_6$ (1).

Les spectres de Raman d'un monocristal taillé en parallélépipède rectangle, dont deux faces sont orthogonales à l'axe ternaire, ont été étudiés en lumière naturelle, puis polarisée, l'axe ternaire étant placé successivement suivant les trois axes du trièdre d'observation.

A température ordinaire, les spectres obtenus ne nous ont pas permis de classer les vibrations d'après leur type de symétrie de façon certaine, car elles donnent des bandes souvent faibles et floues, dont la largeur peut aller jusqu'à 60 cm^{-1}.

Nous avons répété notre étude vers — 105° C : les bandes se résolvent alors en raies. Pour les vibrations internes de la molécule d'eau auxquelles nous limitons ici notre exposé, nous donnons les fréquences des raies observées, exprimées en cm^{-1}, et le type de symétrie (notation de Placzek) :

$$3\,456 \pm 1\ (E_g),\quad 3\,492 \pm 2\ (A_g),\quad 3\,515\ (A_g),\quad 3\,519 \pm 3\ (E_g).$$

Les raies ne se classant pas facilement d'après leur type de symétrie, nous avons été amenés à penser que la raie de type A_g et de fréquence 3 492 cm^{-1} avait une polarisation anormale.

La résolution de bandes en raies fines semble continue et progressive sans montrer de variation de fréquence appréciable. En effet, le spectre d'une bande ayant été fait à + 25, — 32, — 60 et — 105° C, pour le même temps de pose et avec la même largeur de fente, on observe que, lorsque la température décroît, la largeur de la bande décroît, des pics ou maxima d'intensité se manifestent de plus en plus, l'intensité globale intégrée sur toute la bande ou raie ne variant pas sensiblement de + 25 à — 105° C. Nous n'avons noté, d'autre part, aucun point de transition.

Si l'on étudie maintenant les oscillations fondamentales de la molécule d'eau, on peut prévoir que chacune de ces oscillations ν_1, ν_2 et ν_3 doit donner naissance, par couplage, à une raie de type A_g et une raie de type E_g actives en diffusion. On doit donc s'attendre à trouver une raie A_g et une raie E_g situées

(1) *Z. f. Krist.*, 72, 1930, p. 490.

vers 1600 cm^{-1} (ν_2), deux raies A_g et deux raies E_g situées vers 3500 cm^{-1} (ν_1 et ν_3).

Nous avons trouvé quatre raies, à savoir : le doublet 3456 (E_g)-3492 (A_g) que l'on peut attribuer à la vibration symétrique ν_1 et le doublet 3515 (A_g)-3519 (E_g) que l'on peut attribuer à la vibration antisymétrique ν_3, puisque cette dernière se trouve avoir, en général, une fréquence plus élevée que la vibration ν_1.

La fréquence ν_2 de déformation n'apparaît pas dans le spectre.

La connaissance de la structure établie par L. Pauling ([1]) au moyen des rayons X devait nous permettre de tenter d'orienter les molécules d'eau.

Nous supposons que ces molécules ont leur bissectrice intérieure Ou dirigée suivant le prolongement des diagonales Ox, Oy, Oz, de l'octaèdre $Zn(H_2O)_6$; mais le plan de la molécule d'eau peut occuper différentes positions autour de l'axe Ou, ce qui nous a conduit à trois hypothèses.

La première impose à la molécule d'eau une position telle qu'un des atomes d'hydrogène est attiré par l'atome de fluor le plus proche : la distance $O - F = 3{,}42$ Å; l'angle $\widehat{HOH} = 105°43'$ dans ces conditions.

Les deux autres hypothèses supposent que la position de l'eau ne dépend pas des octaèdres environnants.

Dans la deuxième hypothèse, le plan des deux molécules d'eau situées sur la diagonale Ox est le plan $z = 0$ (ou $y = 0$, ce qui constitue une hypothèse équivalente) et les plans des autres molécules s'en déduisent par rotation autour de l'axe ternaire.

Dans la troisième hypothèse, les plans des molécules d'eau contiennent tous l'axe ternaire OZ du cristal. Cela s'accorde avec l'orientation des clivages ([1]).

Supposons que la molécule d'eau garde les éléments de symétrie qu'elle possède à l'état de vapeur et soient Ou, la bissectrice intérieure de $\widehat{HOH}$, Ov, la bissectrice extérieure et Ow, l'axe perpendiculaire aux deux précédents.

Les tenseurs des vibrations fondamentales ν_1, ν_2 et ν_3 de la molécule d'eau s'expriment en fonction des coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww} et ε_{uv}; les valeurs de ces coefficients sont obtenues en prenant les valeurs des coefficients a et b du tenseur de polarisabilité dérivé donné par Chapelle et Galy ([2]), appliquées à une molécule d'eau ayant un angle de 105°.

Quand on rapporte ces tenseurs théoriques aux axes du cristal OX, OY, OZ, on peut comparer, pour les différentes hypothèses, les coefficients des tenseurs calculés avec les coefficients expérimentaux.

Le tableau donne les résultats de la troisième hypothèse, la plus compatible avec l'expérience. L'accord n'est pas meilleur, que l'on prenne a et b de même signe ou a et b de signes contraires.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1653.

	ν_1.		ν_3.	
	A.	E.	A.	E.
Résultats théoriques.....	$\varepsilon^2_{XX} = 1{,}06$	$\varepsilon^2_{XY} = 0{,}106$	$\varepsilon^2_{XX} = 0{,}205$	$\varepsilon^2_{XY} = 0{,}101$
	$\varepsilon^2_{ZZ} = 2{,}75$	$\varepsilon^2_{ZX} = 0{,}008$	$\varepsilon^2_{ZZ} = 0{,}818$	$\varepsilon^2_{ZX} = 0{,}102$
Résultats expérimentaux...	ε^2_{XX} = moyen	$\varepsilon^2_{XY} \gg \varepsilon^2_{ZX}$	ε^2_{XX} = faible ou nulle	ε^2_{XY} = faible
	ε^2_{ZZ} = faible	$\varepsilon^2_{ZX} \simeq 0$	ε^2_{ZZ} = très fort	ε^2_{ZX} = faible

Nous avons pensé que le plan des molécules d'eau pouvait tourner d'un angle α autour de l'axe Ou, par suite de la perturbation due au fluor le plus proche. Quand on passe de $\alpha = 0$ à $\alpha = 90°$, il semble impossible de trouver une valeur de α pour laquelle théorie et expérience s'accordent parfaitement.

RAYONS COSMIQUES. — *Sur un schéma de théorie de l'origine des rayons cosmiques.* Note de M. **Jean Heidmann**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous donnons le schéma d'une théorie de l'origine des rayons cosmiques selon laquelle ils seraient accélérés par la force électromotrice induite dans et autour de la Galaxie par le Grand Nuage de Magellan. L'énergie de 10^{15} eV peut être atteinte.

1. *Introduction.* — Il y a des indications (1) en faveur d'un champ magnétique s'étendant le long d'un bras spiral de la Galaxie d'une façon moins chaotique qu'il n'a été supposé dans la théorie de Fermi (2), (3); des calculs de Biermann et Schluter (4) semblent indiquer que le champ magnétique galactique est homogène sur des distances d'environ 1 000 années-lumière; et en fait une difficulté cruciale du travail de Morrisson, Olbert et Rossi réside dans la petitesse ($\sim$ 1 *a-l*) du libre parcours moyen de collision des rayons cosmiques (R. C.) avec les inhomogénéités magnétiques.

Aussi notre hypothèse fondamentale est de supposer que la Galaxie est, au point de vue magnétique, un (ou plusieurs, par exemple un par bras) faisceau de lignes de force présentant des inhomogénéités à grande échelle, qui en dehors d'elle donnera un champ ressemblant à celui d'un barreau aimanté. Les R. C. peuvent alors traverser de part en part la Galaxie, s'en échapper dans l'espace et y revenir après avoir bouclé une ligne de force. Nous supposons ensuite que les autres galaxies spirales ont aussi des champs magnétiques capables d'atteindre la nôtre, où, grâce à leurs rotations, ils accéléreront les ions par induction, un peu comme dans l'ancienne théorie à étoiles doubles

(1) G. Stranahan, *Ap. J.*, 119, 1954, p. 465.
(2) E. Fermi, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1169.
(3) Morrisson, Olbert et Rossi, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 440.
(4) L. Biermann et A. Schluter, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 863.

magnétiques d'Alfvén ([5]). L'avantage de ce schéma est que les R. C. tirent leur énergie directement de l'énergie de rotation des galaxies et n'ont plus à dépendre de la régénération de l'énergie de turbulence et qu'aucun mécanisme d'injection n'est nécessaire. Bien sûr il est hors de doute que le soleil produit aussi des R. C. ([6]) mais cette contribution, avec celle des autres étoiles éventuellement, ne serait qu'une faible fraction ($< 10^{-10}$) de la production totale.

2. *Énergie accessible.* — Comme illustration nous supposons que les champs magnétiques dans les galaxies sont $H_0 \sim 10^{-5}$ gauss ([1]). r_0 étant le rayon d'un barreau cylindrique représentant une galaxie, loin d'elle le champ sera celui d'un dipôle de moment $\mu \sim r_0^3 H_0/2$. Considérons maintenant une galaxie, G. N., à la distance D de nous; la force électromotrice maxima induite dans une boucle de surface S de la Galaxie est : $\varepsilon = 4 S \mu F/PD^3$ pour $\sqrt{S} \ll D$, où P est la période de rotation de G. N. et F un facteur égal à 1 ou 1/2 selon que l'axe de rotation de G. N. est perpendiculaire ou parallèle à la ligne Galaxie-G. N. Pour une grande boucle englobant G. N. la f. é. m. maxima est simplement $\varepsilon_{max} = 2\pi r_0^2 H_0/P$. Il semble très improbable qu'une boucle puisse englober plusieurs galaxies voisines sans se perdre; et même alors le temps de circulation des R. C. serait plus grand que P (*cf.* § 4) et les f. é. m. induites se compenseraient l'une l'autre; aussi est-il suffisant de se restreindre aux spirales voisines : le Grand Nuage de Magellan, M 31, M 33, ... La première formule donne au Grand Nuage (G. N.) le plus grand effet par un facteur 300 (pour G. N. nous avons pris : $r_0 = 1{,}8 . 10^{24}$ cm, $D = 2{,}3 . 10^{23}$ cm, P = 130 Ma comme pour M 33, F = 1/2). Par exemple pour une boucle de surface πR_G^2, (rayon de la Galaxie $R_G = 4 . 10^{22}$ cm; nous prendrons aussi $r_0 = 1{,}8 . 10^{24}$ cm pour la Galaxie) on obtient $\varepsilon = 0{,}5 . 10^{11}$ V; pour le maximum atteignable on a $\varepsilon_{max} = 0{,}5 . 10^{15}$ V. *Donc les R. C. peuvent être accélérés à près de* 10^{15} eV *et le Grand Nuage de Magellan serait le principal producteur.*

3. *Propagation dans la Galaxie.* — Regardons les lignes de force de la Galaxie comme un faisceau de lignes ondulées plus ou moins parallèles avec des inhomogénéités réparties à une échelle λ. A part une dérivée négligeable les R. C. sont astreints à s'enrouler autour de ces lignes. Quand un R. C. traverse une inhomogénéité il y aura juste un changement d'angle d'inclinaison de l'hélice, que nous supposons être distribué isotropiquement. Le temps nécessaire pour parcourir L est : $T \sim L^2/\lambda c$. Pour $\lambda = 10^{20} - 10^{21}$ cm et $L = 0{,}3 - 1 10^{23}$ cm, on a T = 1 — 100 Ma. Ainsi *le temps nécessaire pour traverser la Galaxie est de l'ordre de grandeur du temps indiqué par les abondances des noyaux primaires* (50 Ma pour H, 4 Ma pour Fe). Les R. C. peuvent

---

([5]) H. Alfvén, *Zeit. f. Phys.*, 107, 1937, p. 579.
([6]) Firor, Simpson et Treiman, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1015.

donc faire un tour complet, mais la contribution de particules faisant plusieurs tours peut être négligée (*cf.* § 4).

Examinons l'*anisotropie*; deux facteurs entrent en jeu : la distribution des angles des hélices, que nous avons raisonnablement supposée isotrope, le gradient de la densité ρ des R. C., car ρ sera plus grand au point d'entrée (noter qu'un gradient pour ρ n'implique pas un gradient pour la densité de charges). La *longueur de diffusion* pour les protons est $\Lambda \sim 10^{23}$ cm; alors $\text{grad}\,\rho \sim \rho/\Lambda$ et le facteur d'anisotropie est $\lambda\,\text{grad}\,\rho/2\pi\rho \sim 0,5\text{-}1,5\,{}^{00}/_{0}$, le maximum, ou minimum, devant se trouver dans la direction de Orio-Monoceros. Ainsi *l'anisotropie est suffisamment faible pour satisfaire les limites expérimentales*. Pour les noyaux lourds Λ est plus petit, aussi l'anisotropie devrait être plus grande.

4. *Propagation en dehors de la galaxie.* — Le point principal est de voir si un R. C., une fois qu'il a quitté la galaxie, peut y pénétrer à nouveau malgré le rétrécissement des tubes de force qui se présente lorsqu'il se rapproche d'elle. Bien sûr s'il ne rencontre pas d'inhomogénéité de champ à l'extérieur il pénétrera à nouveau.

Dans un cas particulier calculé, il faudrait que l'espace extragalactique soit rempli, par exemple, par des dipôles de valeur 10^{33} gauss.cm^3 espacés l'un de l'autre d'une fraction d'année-lumière seulement. Aussi pensons-nous que les R. C. peuvent pénétrer à nouveau dans la Galaxie.

Le défaut d'albédo de la Galaxie est petit, étant $4\lambda/3\Lambda \sim 0,3 - 1\,\%$. Ce qui veut dire qu'il faudrait en moyenne un temps $T + 100\,X/(1/2c)$ à un R. C. pour boucler une boucle de périmètre X ; ainsi pour $X \sim \pi D$, c'est-à-dire une boucle atteignant le Grand Nuage, il lui faudrait environ 150 Ma, ce qui est une raison pour exclure les boucles plus grandes (*cf.* § 2). Notons qu'il serait désirable d'étudier de près l'établissement initial du courant de R. C.

RAYONS COSMIQUES. — *Estimations de l'angle de diffusion, de l'augmentation d'intensité aux grandes latitudes et des nombres relatifs des nucléons secondaires lents dans l'atmosphère.* Note de MM. **Tsai-Chü** et **Max Morand**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'angle moyen de diffusion par collision entre primaire et secondaire est d'environ $4^\circ,4$. Il pourrait y avoir une augmentation d'intensité secondaire de 6,5 % aux latitudes supérieures à $46^\circ\,10'$. Le nombre relatif des nucléons secondaires restant après une grande épaisseur d'air croît avec l'énergie du primaire.

1. L'observation des nucléons lents [1] au voisinage de l'équateur a indiqué une grande valeur de dissymétrie E-W pour l'angle α compris

---

(1) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211; 237, 1953, p. 1517.

entre 30 et 45° (α moyen 37°,5). Pour α plus petit autour de la verticale, la dissymétrie est diminuée par l'échange des particules secondaires diffusées des deux côtés, de même que, pour α plus grand que 45°, elle est diminuée soit par l'absorption des primaires, soit par la diffusion et la production locale des particules secondaires. L'estimation (²) de la dissymétrie, sans tenir compte de la diffusion, a donné une valeur beaucoup plus grande que celle observée, parce que les particules donnant cette dissymétrie peuvent provenir de primaires ayant un α plus petit que 37°,5. Supposant que la dissymétrie soit produite par les primaires arrivant d'une direction moyenne faisant un α avec la verticale, on a trouvé, au moyen de relations connues (²), que les primaires, faisant 18°,5 avec la verticale à Costermansville et 22°,5 à Tamanrasset, donnent la même valeur de dissymétrie que celle observée pour α égal à 37°,5. L'angle moyen de diffusion entre primaire et secondaire est de l'ordre de 19° en traversant une épaisseur équivalente à 9,03 m (8,555/cos 18°,5) d'eau à Costermansville et de 15° en traversant 9,53 m (8,805/cos 22°,5) d'eau à Tamanrasset. Pour un parcours d'interaction de 60 g.cm^{-2} d'air, les angles moyens de diffusion par collision sont $19°\sqrt{60}/\sqrt{903} = 4°,9$ et $15°\sqrt{60}/\sqrt{953} = 3°,9$ respectivement; la valeur moyenne, 4°,4, est comparable à 6°,5 (³), déduite de la répartition angulaire.

2. D'après l'étude de l'effet de latitude sur les neutrons (⁴), les noyaux lourds primaires ayant une énergie égale ou inférieure à 0,83 BeV par nucléon ne peuvent donner aucun secondaire en basse altitude. Ce résultat n'est pas dû au champ magnétique, mais plutôt à l'absorption de l'atmosphère ou plus probablement à l'absence (⁵) des primaires ayant cette énergie; l'effet de latitude des nucléons secondaires produits par les noyaux lourds atteint la saturation à 46°48′ (⁶), mais il peut y avoir encore une augmentation de l'intensité secondaire due aux protons primaires. Pour les protons primaires, la latitude correspondant à une énergie de coupure verticale de 0,83 BeV est à 52°24′, où nous obtenons, par les calculs (⁶), l'intensité primaire de 0,229 $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{stérad}^{-1}$ et l'intensité secondaire de $2,64.10^{-4}$; le nombre de secondaires par primaire diminue alors jusqu'à 0,1 % aux grandes latitudes. Les nucléons secondaires, s'ils provenaient uniquement du ralentissement des primaires, devraient augmenter aux grandes latitudes. L'augmentation des secondaires au palier par rapport

(²) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1083.

(³) Miller, Henderson, Potter, Sandstrom, Garrison, Davis et Charbonnier, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 687.

(⁴) J. C. Simpson et W. C. Fagot, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1068.

(⁵) J. C. Simpson, W. Fonger et B. S. Treiman, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 934.

(⁶) Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 300.

au Mont Ventoux (46°10′ latitude, intensité 2,48 ± 0,08) serait donc (2,64 — 2,48)/2,48 = 6,45 %. Il est à remarquer que ce résultat dépend de la conclusion déduite de l'effet sur les neutrons et constitue probablement une limite supérieure.

3. L'intensité verticale des nucléons secondaires à 1600 m, produits par unité de flux des protons primaires monocinétiques, peut être calculée (6) à l'aide de la fonction S(E) (rendement spécifique); elle croît de $1{,}43.10^{-4}\,cm^{-2}.s^{-1}$.stérad^{-1} pour les protons primaires de 1 BeV jusqu'à $17{,}7.10^{-4}$ pour les protons de 15 BeV (tableau). Le palier de l'effet de latitude pour les mésons μ provient d'un seuil d'énergie minimum pour que les mésons produits puissent descendre jusqu'à la basse altitude considérée; mais le palier pour les nucléons secondaires provient de l'absence à l'arrivée des primaires de faible énergie. L'intensité des nucléons secondaires, atténuée beaucoup plus rapidement que celle des mésons μ, maintient une variation proportionnelle à l'énergie du primaire, même après une couche d'air assez épaisse et pour un primaire de très faible énergie.

E primaire (BeV).............	1	2,5	5	7,5	10,0	12,5	15
Intensité secondaire .10⁴S(E).10⁴ cm $^{-2}$.s^{-1}.stérad^{-1}...........	1,43	4,22	7,81	10,73	13,29	15,60	17,71
n nombre relatif..............	1	3,0	5,5	7,5	9,3	10,9	12,4

Le nombre relatif de secondaires est en proportion de l'énergie du primaire, mais l'augmentation devient plus petite pour les grandes énergies. Le libre parcours moyen d'absorption des neutrons en basse altitude est indépendant (4) de la latitude et de l'altitude; il est probable que les protons secondaires possèdent la même propriété et que les nombres relatifs seraient encore valables pour d'autres altitudes.

RAYONS COSMIQUES. — *Étude, au moyen de l'émulsion sensible, du libre parcours moyen d'absorption de la composante nucléaire du rayonnement cosmique.* Note de Mlle **Yvette Avignon** et Mme **Simone Desprez-Rebaud**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le libre parcours moyen d'absorption des protons d'énergie inférieure à 190 MeV, entre 1920 et 160 m d'altitude, a été trouvé égal à (123 ± 5) g/cm² d'air.

L'absorption dans l'atmosphère de la composante cosmique responsable des étoiles dans les émulsions sensibles a déjà été étudiée (1). Plus récemment

(1) M. Jannot et P. Alleno, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 102; M. Morand, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 851.

cette étude a été faite pour les neutrons (2), au moyen de compteurs, et pour les protons (3) par la méthode de la chambre de Wilson. Pour faire la même étude à de plus faibles énergies, en utilisant l'émulsion sensible, nous avons exposé des plaques photographiques Ilford G_5 à 1920 et 160 m au-dessus du niveau de la mer. Les deux expositions ont été réalisées dans des conditions identiques du point de vue orientation, matériel de support, etc. Ces plaques ont été observées au voisinage de la surface de gélatine touchant le verre, en pointant les particules dont les traces ont plus de 50 grains par 140 μ, ce qui correspond à une énergie de 190 MeV environ pour les protons. Nous n'avons considéré dans nos calculs que les traces dont l'angle β, angle de la trace avec sa projection sur le plan de la plaque, est inférieur à 50°, ce qui élimine les traces trop inclinées.

La densité de traces, pour une même surface et par jour, est de $0{,}319 \pm 0{,}014$ à 160 m et de $1{,}359 \pm 0{,}033$ à 1920 m. La répartition en fonction de α (4), angle entre la verticale et la projection d'une trace sur le plan de la plaque, est la même à ces deux altitudes. Nous avons donc la même répartition de l'intensité angulaire et, par conséquent, le rapport des intensités verticales est égal au rapport de la densité de traces.

Le libre parcours moyen d'absorption L est donné par la formule

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{\Delta h}{L}}.$$

N/N_0 est le rapport de la densité de traces à 1920 et 160 m. Δh est la différence de pression atmosphérique à ces deux altitudes.

Nous avons calculé les pressions moyennes exactement pendant toute la période d'exposition : 990 mbars à 160 m et 812,5 mbars à 1920 m. D'où le libre parcours moyen d'absorption $L = (126{,}2 \pm 5{,}1)$ g/cm² d'air.

Parmi les traces considérées un faible pourcentage seulement est dû aux mésons μ. Pour un dépouillement en surface, comme c'est le cas, les traces de particules sont en général assez courtes et il est difficile de distinguer les mésons des nucléons, mais il y a beaucoup plus de nucléons que de mésons μ. [Ces mésons ont une répartition plus concentrée autour de la verticale, c'est pourquoi la probabilité de les observer est plus faible (5).] 3 % environ des traces observées à 1920 m sont dues à des mésons. La correction sur la densité est d'environ 0,040, nous obtenons alors $1{,}318 \pm 0{,}033$. A 160 m la correction pour éliminer les mésons doit être environ la moitié de la correction faite à 1920 m (6), ce qui donne $0{,}299 \pm 0{,}014$.

(2) J. A. Simpson, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1068.

(3) A. Z. Rosen, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 211.

(4) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1639.

(5) Tsai-Chü et M. Morand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211.

(6) B. Rossi, *Rev. Mod. Phys.*, 20, 1958, p. 537.

Le libre parcours moyen d'absorption, pour les nucléons lents seulement, devient

$$L = (123,2 \pm 5,1) \text{ gs/cm}^2 \text{ d'air.}$$

Il est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées précédemment [1], [2], [3]. Il est intéressant de remarquer que le libre parcours moyen est pratiquement le même pour les protons, les neutrons et les étoiles qui constituent, en effet, les différentes composantes des cascades nucléaires.

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique des halogénures du type allylique. II. Bromures d'allyle α et β substitués.* Note de Mme **Micheline Kleine-Peter**, présentée par M. Paul Pascal.

La substitution, dans le bromure d'allyle, d'halogènes ou de CH_3, soit en α soit en β, modifie peu le polarogramme. La réduction est facilitée, surtout en α, dans l'ordre Br > Cl > CH_3. Pour $CHBr = CH - CH_2Br$, l'intensité de la préonde est fortement augmentée.

L'étude systématique du comportement polarographique des bromures d'allyle et de méthallyle a fait l'objet d'une précédente Note [1]. Nous avons poursuivi cette étude par celle des dérivés α et β substitués du bromure d'allyle; les substituants sont CH_3, Br, Cl.

Comme pour le bromure d'allyle, les mesures ont été effectuées en milieu tamponné eau-dioxanne 50 % en volume, avec comme suppresseur de maximum la gélatine ou la méthylcellulose, accessoirement le rouge de méthyle. Les valeurs de $E_{1/2}$, potentiel de demi-onde, et de I_L, intensité limite, utilisées pour les comparaisons des différents corps entre eux, se rapportent à une même concentration et à un même pH les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée et exprimés en valeurs absolues, les intensités limites sont exprimées en microampères par millimolécule.

Les polarogrammes de ces différents corps présentent tous le même aspect caractéristique : on observe une onde principale, normale, précédée d'une préonde nettement différente de l'onde principale. Nous étudierons séparément ces deux ondes.

1. *Onde principale.* — Comme dans le bromure d'allyle, l'onde principale présente pour tous les dérivés les caractères d'une onde de diffusion. Pour les dérivés β substitués, l'intensité limite est majorée, par rapport à celle du bromure d'allyle, de 15 % pour le bromure de crotyle, et de 30 % pour le dérivé β chloré. Quand on augmente la proportion d'eau dans le dioxanne, I_L diminue; il semble donc que le milieu intervienne autrement que par sa viscosité. Dans la mesure du possible, nous avons également étudié la variation

---

(1) Kirrmann et Peter, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 804.

de la hauteur de l'onde polarographique en fonction de pH du milieu; I_L augmente légèrement avec le pH, sauf pour les dérivés α et β méthylés.

Caractéristiques de l'onde principale en fonction des substituants.

	pH.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Br$...	4,85	1,15	3,00
	6,0	1,18	2,90
	9,3	1,27	3,34
$CH_2{=}C{-}CH_2{-}Br$.... | CH_3	6,8	1,16	2,93
	9,3	1,18	2,91
$CH_2{=}C{-}CH_2{-}Br$.... | Cl	4,7	0,88	3,06
	6,85	0,93	3,05
	9,4	0,91	3,28
$CH_2{=}C{-}CH_2{-}Br$.... | Br	–	< 0,600	–

	pH.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.
$CH{=}CH{-}CH_2{-}Br$... | CH_3	4,9	1,10	3,66
	6,95	1,20	3,79
	8,35	1,26	3,66
$CH{=}CH{-}CH_2{-}Br$... | Cl	2,45	0,95	3,60
	6,7	1,135	4,11
	9,4	1,16	4,05
$CH{=}CH{-}CH_2{-}Br$... | Br	3,5	0,93	2,44
	6,0	1,01	2,93
	7,0	1,07	3,53

Comme nous l'avons signalé dans la précédente Note, le potentiel de demi-onde du bromure d'allyle est de 1,18 V à pH 6,00. Une substitution en α ou en β dans la molécule rend la réduction plus facile, cette facilité de réduction est plus grande pour un dérivé α substitué que pour un dérivé β substitué. La nature du substituant intervient également. Ainsi un groupe CH_3 en α ou en β modifie peu le potentiel de demi-onde, par contre un halogène en α ou en β rend la réduction plus facile ; l'influence du Br est plus grande que celle du Cl. Pour le bromure d'allyle α bromé, on ne peut donner une valeur exacte de $E_{1/2}$, car l'onde présente un maximum que l'on n'a pas réussi à éliminer, mais on peut localiser l'onde ; en effet, le palier est atteint pour 0,6 V, donc $E_{1/2} < 0{,}6$ V. Pour tous les corps examinés, le potentiel de demi-onde augmente avec le pH, cette variation est irrégulière pour les dérivés α substitués ; pour les β substitués il existe une analogie marquée dans les courbes : $E_{1/2} = f(\text{pH})$.

2. *Préonde.*—La préonde signalée pour le bromure d'allyle se retrouve pour les autres bromures allyliques. Son caractère cinétique se confirme dans tous les cas. Les valeurs de l'intensité limite varient d'un exemple à l'autre, mais elles restent toujours inférieures ou égales à 1 μA/mmol, ce qui correspond à un nombre de Faradays inférieur à un. La valeur absolue du potentiel de demi-onde de ces préondes est toujours inférieure à 0,2 V. Les courbes de variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH du milieu sont toutes identiques : elles passent par un minimum au voisinage de la neutralité pour atteindre une valeur constante aux pH < 5 et > 9. La courbe des dérivés α et β méthylés est remarquablement superposable à celle du bromure d'allyle ; pour le dérivé β

chloré la courbe se place au-dessus de celle du bromure d'allyle, tandis que pour le dérivé α chloré elle est au-dessous.

Le dérivé β bromé présente deux ondes de hauteur équivalente, la deuxième onde se comporte comme une onde de diffusion, nous l'avons assimilée à une onde principale pour laquelle $n = 2$ Faradays. La première onde présente les caractéristiques de la préonde mais la valeur de $E_{1/2} = 0,59$ V et de $I_L = 2,46$ μA mmol est plus élevée que celle de tous les autres corps étudiés.

3. *L'hydrolyse.* — Pour tous les corps étudiés nous avons effectué des mesures en fonction du temps, nous avons constaté que pour le bromure d'allyle l'hydrolyse n'est sensible qu'à $pH \geq 9,3$. Par contre, le bromure de crotyle s'hydrolyse déjà en milieu acide; les dérivés α chlorés et α méthylés ne subissent pas de décomposition en milieu basique; les dérivés β substitués se décomposent plus rapidement lorsque le pourcentage en dioxanne diminue.

4. *Conclusion.* — Tous les dérivés du bromure d'allyle se comportent de la même façon à l'électrode à la goutte de mercure. On observe une grande analogie en ce qui concerne l'onde principale et la préonde. Seule la préonde du bromure d'allyle β bromé se distingue des autres ondes. La facilité de réduction mesurée par le potentiel de demi-onde est plus grand pour les dérivés α substitués que pour les dérivés β substitués, par contre l'hydrolyse est facilitée par une substitution en β; la facilité de réduction varie donc en sens inverse de la facilité d'hydrolyse ([2]), c'est-à-dire de la facilité de double échange.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sursaturation des lacunes pendant la diffusion dans les laitons.* Note ([*]) de M. **André Accary**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présente Note concerne la détermination de la sursaturation des lacunes au cours de la diffusion dans les laitons. Cette détermination a été envisagée par F. Seitz ([1]) et R. W. Balluffi ([2]) et, récemment, elle a fait l'objet d'une étude de J. Blin ([3]), celui-ci utilisant une méthode de rayons X. Notre travail est fondé sur l'étude de la cinétique de formation des porosités microscopiques apparaissant dans la zone de diffusion.

Nous avons provoqué la diffusion par évaporation du zinc sous vide à 780°C, à partir d'éprouvettes de laitons 70/30. Nous avons alors observé les cavités appa-

---

([2]) Kirrmann, Pourrat, Schmitz et Saïto, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 502.

([*]) Séance du 17 janvier 1955.

([1]) *Acta Metallurgica*, 1, (3), 1953, p. 355.

([2]) *Acta Metallurgica*, 2, (2), 1954, p. 195.

([3]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1293.

raissant à la surface du métal; ces cavités sont pseudo-sphériques. Certaines présentent un aspect polyédrique assez accusé (*fig.* 1) et en rapport avec l'orientation cristalline du métal comme cela a déjà été signalé [4]. Cependant, la symétrie de ces cavité étant très élevée, nous les avons assimilées à des sphères.

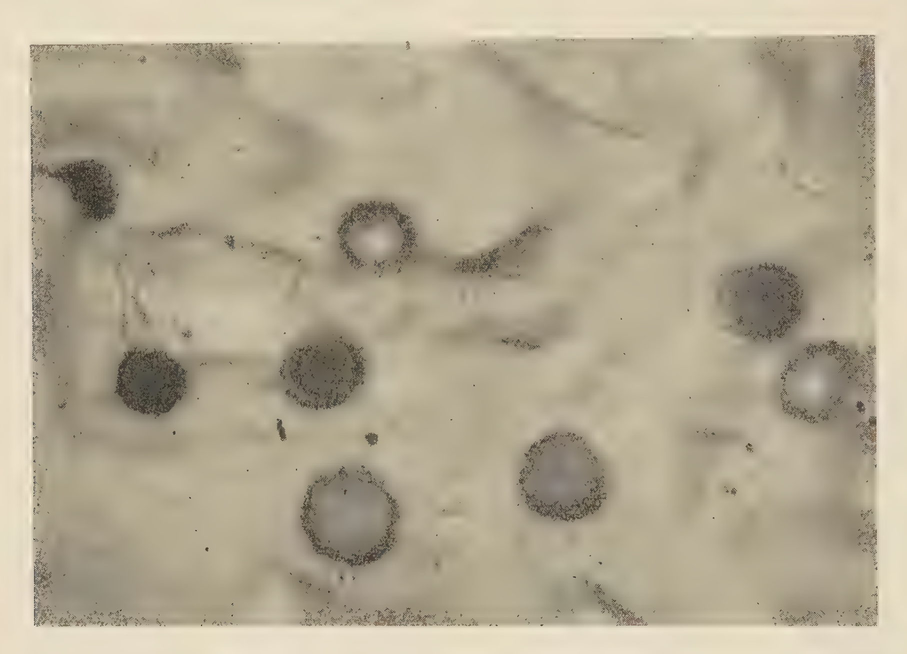


Fig. 1 : Porosités observées à la surface des éprouvettes. G = 2000.

La surface des échantillons coupe ces cavités suivant des cercles dont nous avons mesuré les diamètres. Nous avons alors tracé la courbe représentant la proportion des cercles des différents diamètres en fonction de ces diamètres. Les résultats que nous avons obtenus pour 1/4 h, 1 h et 2h 1/4 d'évaporation sont indiqués par les courbes de la figure 2. On voit que, pour chaque température, les diamètres trouvés se répartissent autour d'une valeur la plus fréquente correspondant au diamètre de la section d'une cavité par un plan diamétral ; c'est cette valeur que nous avons adoptée pour diamètre des cavités.

Nous avons alors tracé la courbe représentant le diamètre de ces cavités en fonction de la racine carrée de la durée de diffusion (*fig* .3). On voit que, aux erreurs d'expérience près, cette courbe est une droite. Ceci prouve que la formation des cavités est bien due à une diffusion, la loi de croissance parabolique étant caractéristique d'un processus de diffusion.

Ce résultat nous a alors permis d'évaluer la sursaturation des lacunes dans la zone de diffusion. En effet, si l'on admet que la diffusion se produit par

---

(4) Buckle et Blin, *J. Inst. Metals*, 1952, p. 385.

échanges successifs entre les atomes et les lacunes, la probabilité de déplacement d'un atome est la même que celle d'une lacune. Il en résulte que les coefficients D de diffusion des atomes et des lacunes doivent être les mêmes. Considérons les

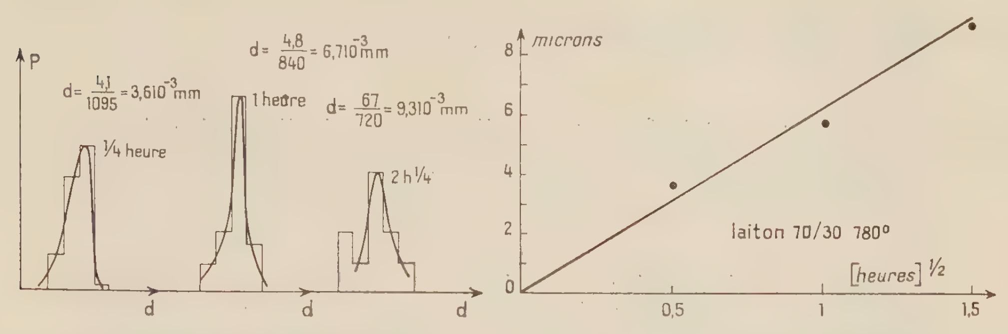


Fig. 2 : Répartition des diamètres *d* des sections des cavités par la surface des échantillons en fonction de leur pourcentage P.

Fig. 3 : Diamètre des porosités superficielles en fonction de la racine carrée de la durée d'évaporation.

lacunes comme un élément qui, dissous dans le métal, précipite pour donner une nouvelle phase constituant les porosités et soient :

n_∞, la concentration des lacunes dans le métal ;
n_1, la concentration des lacunes dans le métal à l'équilibre avec les porosités ;
n_0, la concentration des lacunes à l'intérieur des porosités.

On peut alors ([5]), en fonction du rayon R des porosités évaluer $(n_\infty - n_1)/(n_0 - n_\infty)$ à l'aide de la relation

$$1,6\left(\frac{n_\infty - n_1}{n_0 - n_\infty}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\,\mathrm{RSC}_0}{p\pi^{\frac{1}{2}}},$$

p, poids de zinc évaporé ;
S, surface d'évaporation ;
C_0, concentration initiale en zinc.

Il faut noter que la relation précédente ne tient pas compte des variations de D en fonction de la concentration. Les résultats obtenus ne constitueront donc qu'un ordre de grandeur.

Nous avons trouvé

$$\frac{n_\infty - n_1}{n_0 - n_\infty} = 2,5.10^{-3}.$$

Si l'on évalue les concentrations en lacunes par nœud réticulaire, on a $n_0 = 1$ et comme n_∞ est très petit vis-à-vis de 1 :

$$\frac{n_\infty - n_1}{n_0 - n_\infty} \approx n_\infty - n_1.$$

([5]) C. Zener, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 951.

Finalement

$$n_2 - n_1 \approx \frac{2}{1000}.$$

La sursaturation des lacunes dans la zone de diffusion serait donc de l'ordre de deux lacunes pour mille atomes à 780° C.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre les diagrammes de diffraction des rayons* X *et l'aspect micrographique d'un cristal d'aluminium polygonisé.* Note de M. **Christian de Beaulieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les cristaux de recristallisation secondaire de l'aluminium pur se polygonisent par recuit suffisamment prolongé. La désorientation relative des blocs qui constituent le cristal peut présenter différentes apparences suivant les plans cristallographiques étudiés.

Au cours de nos expériences sur la polygonisation de l'aluminium [1], nous avons obtenu des éprouvettes qui présentaient simultanément des cristaux polygonisés et des cristaux non polygonisés. Nous avons examiné ces éprouvettes par micrographie, au moyen de la technique des figures de corrosion, et par les rayons X, au moyen de la méthode de focalisation à grande distance de A. Guinier et J. Tennevin [2].

L'éprouvette étudiée ici a été préparée à partir d'un lingotin d'aluminium très pur, 99,998 %, laminé d'environ 90 %; l'éprouvette est ensuite recuite suffisamment longtemps à 630° C afin d'obtenir des gros cristaux de recristallisation secondaire. L'un de ces cristaux dont la face cristalline constituant la surface de l'éprouvette est voisine de (001) montre des alignements de figures de corrosion de direction proche de $[\bar{1}00]$ (*fig.* 1) et semblables à ceux obtenus par Cahn sur des fils de zinc monocristallins courbés volontairement [3].

Nous avons alors sélectionné trois familles de plans cristallographiques sensiblement perpendiculaires au plan de l'éprouvette et nous les avons étudiées aux rayons X. La première de ces familles dont la direction de la trace est normale aux alignements donne une seule raie. La largeur de cette raie correspond à une désorientation des plans étudiés égale à 3′30″ (*fig.* 2*a*). La deuxième famille dont la direction de la trace est parallèle aux alignements donne de nombreuses stries bien séparées, sans fond continu (*fig.* 2*b*); la désorientation totale correspondant à ces stries est d'environ 2°. Pour une telle déformation provoquée par une courbure

(1) C. de Beaulieu, J. Talbot et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 270.
(2) *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 133.
(3) R. W. Cahn, *J. Inst. Metals*, 121, octobre 1949.

géométrique du cristal le calcul donne une valeur du rayon de courbure égale à 12 cm. Or notre éprouvette est parfaitement plane, donc on mesure

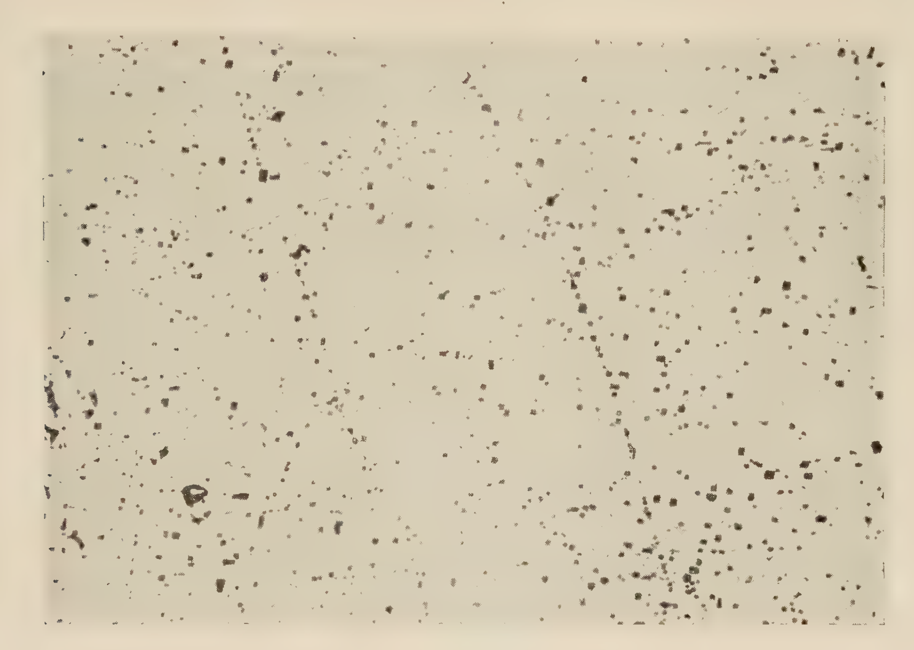


Fig. 1. — Cristal d'orientation voisine de (001). Alignement des figures de corrosion suivant une direction [$\bar{1}$00].

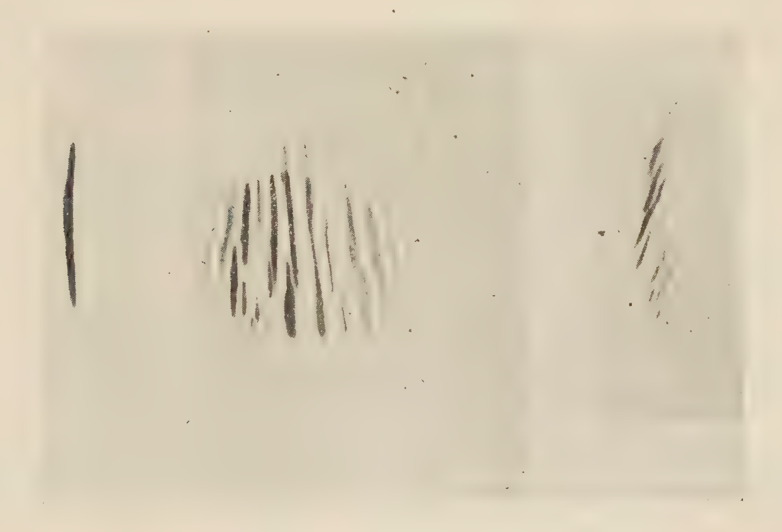


Fig. 2. — Taches de Laüe obtenues par focalisation à grande distance, correspondant à trois familles de plans du cristal précédent.

une désorientation effective du réseau cristallin. Chaque strie correspond elle-même à la focalisation par un sous-grain imparfait dans lequel les plans cristallographiques ont une désorientation de quelques minutes

d'angle. La troisième famille enfin, dont la direction de la trace est intermédiaire, donne le diagramme de la figure 2c.

Nous avons étudié de la même manière un cristal adjacent au précédent, d'orientation très différente (voisine de (130) $[31\bar{2}]$), et qui ne montre pas de polygonisation par micrographie. Deux familles de plans orthogonales ont donné des taches floues et larges sans aucune apparence de striation. La désorientation pour ces taches est d'environ 1°10′. Ce résultat est à rapprocher de ceux de Burgers qui avait déjà étudié la polygonisation de monocristaux d'aluminium d'orientation déterminée déformés et recuits longuement [4]; il avait montré une grande différence d'aptitude à la polygonisation suivant l'orientation des plans cristallographiques par rapport à la direction de la déformation.

Cependant il faut souligner que dans nos expériences la sous-structure observée n'a pas été produite par écrouissage du cristal étudié. Dans une expérience complémentaire nous avons constaté qu'une plaquette d'aluminium de pureté 99,97 %, obtenue par laminage de 90 % et recristallisée par recuit de 10 jours à 630° C, montre des cristaux de recristallisation secondaire tous polygonisés.

On peut admettre que la polygonisation des cristaux de recristallisation secondaire est produite par le relâchement des tensions résiduelles sous l'effet d'un recuit prolongé à température élevée.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination par diffraction électronique de la constitution des films d'oxydes formés à la surface du fer*. Note [*] de MM. **Jean Moreau** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Albert Portevin.

La constitution des films d'oxyde présentant des teintes d'interférences et formés à la surface du fer dans l'air, de 250° C à 700° C, est similaireà celle des couches épaisses préparées dans des conditions d'oxydation plus poussée. De plus, l'oxyde $Fe_2O_3\alpha$ tend à s'orienter avec l'axe ternaire du rhomboèdre perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

On sait que l'oxydation sèche des surfaces métalliques donne naissance dans certaines conditions à des films d'oxydes présentant des teintes d'interférences. Différents auteurs ont tenté de déterminer la constitution de ces films au moyen de la diffraction électronique, [H. R. Nelson [1], P. D. Dankov et N. A. Shishakov [2], R. Jackson et A. C. Quarrell [3], E. A. Gulbransen [4]]

---

[4] W. G. Burgers, Y. H. Liu et T. J. Tiedema, *Proc. K. Ned. Akad. Wetensch* (B), 54, (5), 1951, p. 459-463.

[*] Séance du 24 janvier 1955.

[1] *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 606.

[2] *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.* (classe de Sc. Chim.), 1938, p. 1225.

et de la méthode électrométrique [Evans et ses collaborateurs ([5])]. L'accord s'établit généralement sur la présence de $Fe_2O_3\alpha$ (rhomboédrique) dans ces films, mais des divergences nombreuses apparaissent en ce qui concerne la présence des autres oxydes : $Fe_2O_3\gamma$, Fe_3O_4 et FeO, en fonction de la température et de l'état de surface. Nous avons donc été conduits à reprendre cette étude au moyen de la diffraction électronique à la fois par transmission et par réflexion.

Nos essais ont été effectués sur différentes qualités de fer : Armco purifié par traitement dans l'hydrogène, fer dénommé « Puron » par la Westinghouse, fer pur de l'I. R. S. I. D. Les échantillons, sous forme de plaquettes de quelques centimètres carrés de surface sont tout d'abord polis électrolytiquement dans le bain acétoperchlorique de Jacquet puis chauffés dans un courant d'hydrogène pur pendant plusieurs heures à 850° C. Les échantillons ainsi préparés sont oxydés dans l'air à des températures comprises entre 250° et 700° C pendant des durées variant de 30 s à 30 mn. Après oxydation, l'échantillon est aussitôt examiné par réflexion au moyen d'un diffracteur. La pellicule d'oxyde est ensuite décollée électrolytiquement dans le bain Jacquet, recueillie sur grille et examinée par transmission. Nous avons vérifié que les oxydes ne subissent aucune transformation dans ce bain.

Les diagrammes obtenus par réflexion révèlent, quelle que soit la température d'oxydation, la présence de $Fe_2O_3\alpha$ et en outre dans certains cas quelques anneaux de diffraction supplémentaires appartenant à Fe_3O_4. Il est normal d'admettre que $Fe_2O_3\alpha$ se trouve localisé dans la partie externe du film.

Par transmission on note au-dessus de 600° la coexistence des trois oxydes : $Fe_2O_3\alpha$, Fe_3O_4 et FeO. En aucun cas nous n'avons observé l'oxyde FeO hexagonal signalé par Jackson et Quarrell ([3]); la structure spinelle, qui témoigne de la présence de Fe_3O_4 ne saurait être attribuée à $Fe_2O_3\gamma$ instable à ces températures.

Entre 250 et 550° on note la coexistence de deux phases, l'une rhomboédrique correspondant à $Fe_2O_3\alpha$, l'autre de structure spinelle qui pourrait être attribuée, soit à Fe_3O_4, soit à $Fe_2O_3\gamma$. La similitude des structures de ces derniers oxydes rend leur discrimination délicate, toutefois la présence constante de certaines raies supplémentaires attribuées ([6]) à $Fe_2O_3\gamma$ dans les diagrammes électroniques des films obtenus à 250°, tend à prouver que l'oxyde γ

([3]) *Iron and Steel Inst. Special Report*, n° 24, 1939, p. 65; *Proc. Phys. Soc.*, 51, 1939, p. 237.

([4]) *J. appl. Phys.*, 16, 1945, p. 718; R. T. Phelps, E. A. Gulbransen et J. W. Hickman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 391.

([5]) H. A. Miley, *Carnegie Scol. Mem.*, 25, 1936, p. 197; *J. Iron Steel Inst.*, n° 10, 1937, p. 1-16; D. E. Davies, U. R. Evans et J. N. Agar, *Proc. Roy. Soc.*, A 225, 1954, p. 443-462.

([6]) G. Collongues, *Thèse*, Paris, 1954.

coexiste avec l'oxyde α à cette température. Ceci confirme les observations antérieures de Mme A. Michel, J. Bénard et G. Chaudron (7), concernant la présence de $Fe_2O_3\gamma$ dans les films formés aux basses températures. Si l'on opère par contre au-dessus de 300°, les raies supplémentaires disparaissent et la présence de Fe_3O_4 au-dessous de $Fe_2O_3\alpha$ apparaît de façon indiscutable.

Il résulte de cet ensemble d'observations que la constitution des films d'oxydes de fer, à teintes d'interférences, est similaire à celle des couches épaisses formées dans des conditions d'oxydation plus poussée (8).

Nous avons suivi d'autre part les changements d'aspects des diagrammes électroniques par réflexion, au cours de l'édification de ces films d'oxyde à température constante. Le diagramme de $Fe_2O_3\alpha$, qui prédomine dans ces conditions, est constitué dans les premiers instants par des raies larges et floues ne présentant aucun indice de renforcements. Après un certain temps, les raies s'affinent en même temps qu'apparaissent des renforcements, témoignant d'une cristallisation avec orientation préférentielle. L'axe de fibre perpendiculaire à la surface libre de l'oxyde correspond à l'axe ternaire du rhomboèdre et est indépendant de l'orientation cristalline du métal sous-jacent. Il s'agit donc d'une orientation induite par diffusion et non pas par épitaxie. Après des durées prolongées d'oxydation les raies redeviennent continues à la suite d'un développement désordonné des cristallites d'oxyde sur la face externe.

Les mêmes expériences faites sur des cristaux uniques de fer montrent que l'oxyde $Fe_2O_3\ \alpha$ présente initialement une structure monocristalline épitaxique sur Fe_3O_4 sous-jacent; cette structure fait place ensuite à une structure microcristalline d'orientation préférentielle L_3 analogue à celle décrite plus haut.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique de l'oxydation de l'étain sous pression réduite.* Note de M. **Jean-Jacques Trillat**, Mmes **Léa Tertian** et **Marie-Thérèse Plattard**, présentée par M. Pierre Chévenard.

En chauffant dans un vide de 3.10^{-4} mm Hg à 5.10^{-3} mm Hg une préparation d'étain pur, on a pu suivre, grâce à la diffraction électronique, la fusion de l'étain et sa transformation progressive en oxydes SnO et SnO_2. Par refroidissement, on observe la recristallisation de l'étain en gros cristaux orientés.

Dans des travaux antérieurs (1), l'un de nous a montré que la diffraction électronique permettait l'étude cinétique détaillée de nombreuses trans-

(7) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11**, 1944, p. 175.

(8) J. Benard et O. Coquelle, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 796 et 884; *Rev. Met.*, **44**, 1947, p. 82.

(1) J.-J. Trillat et Noboru Takahashi, *Rev. Métall.* L, n° 6, 1953, p. 427; J.-J. Trillat, *Cahiers de Physique*, n° **49**, 1954, p. 44-59.

formations cristallines, et en particulier des transformations dues à l'action de l'oxygène de l'air sous pression réduite (2 à 3.10^{-3} mm Hg) en fonction de la température. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'oxydation de l'étain.

Dans ce but, une petite quantité d'étain très pur est évaporé sous un vide de 10^{-4} mm Hg et la vapeur est condensée sur un support très mince de " parlodion ", ou encore sur une face fraîchement clivée d'un cristal de chlorure de sodium, maintenus à la température ambiante.

Le film métallique obtenu, d'une épaisseur de l'ordre de 300-500 Å, est ensuite déposé sur le support chauffant d'un diffractographe électronique; il est alors examiné en tous ses points (tension 45 kV).

Dans ces conditions, à la température ambiante, on observe un diagramme d'anneaux de Debye-Scherrer correspondant à l'étain pur solide (Sn β quadratique centré) et indiquant une disposition désordonnée des microcristaux. Aucune trace d'oxyde n'est décelable (*fig.* 1).

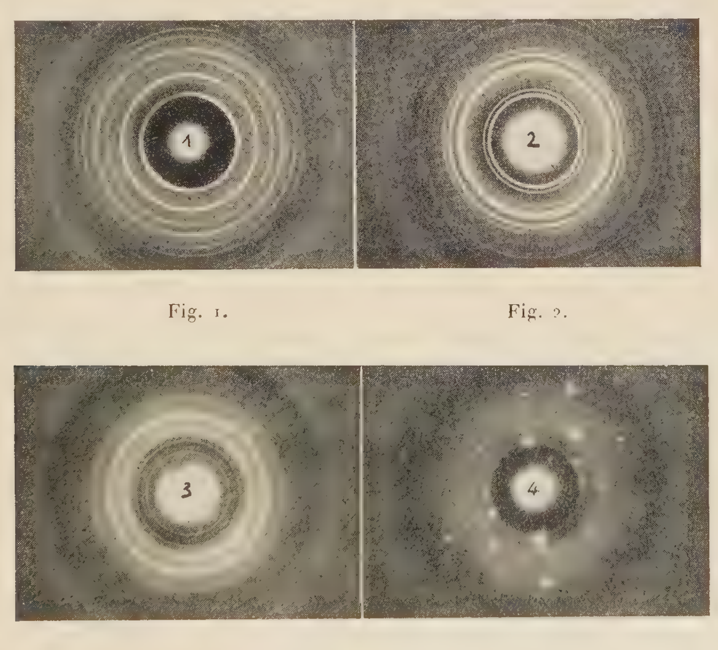


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

La préparation est ensuite chauffée progressivement dans l'appareil, tout en continuant à être explorée par le faisceau électronique. La pression d'air résiduel étant, dans ces expériences, de 5.10^{-3} mm Hg, il faut s'attendre à une lente oxydation progressive. Des clichés sont pris à diverses températures, la vitesse de montée en température étant de 30°/mn.

On constate tout d'abord que, dans ces conditions expérimentales, le diagramme cristallin de l'étain disparaît très rapidement dès que la

température dépasse celle du point de fusion du métal. Les clichés ne montrent plus que deux halos correspondant à l'étain fondu; l'espacement intermoléculaire moyen calculé par la formule d'Ehrenfest, est égal à 3,40 Å, en bon accord avec le résultat fourni par les rayons X (3,38 Å). Puis apparaît vers 400° un nouveau diagramme d'anneaux provenant de l'oxyde SnO tétragonal (*fig.* 2); en continuant à chauffer, apparaissent vers 630° et au-dessus, des anneaux supplémentaires dus à l'oxyde SnO_2 également tétragonal. La préparation est alors constituée d'un mélange des deux oxydes, la proportion de SnO allant décroissant avec l'augmentation de la température (*fig.* 3). L'identification de ces corps est faite, d'une part par le calcul, d'après les mesures des distances réticulaires et, d'autre part, par comparaison avec les diagrammes fournis par les oxydes SnO et SnO_2 à l'état de grande pureté. Les expériences ont été répétées plusieurs fois avec des résultats identiques; en les effectuant sous une pression de 2.10^{-4} mm Hg, on constate que l'oxydation est plus lente et ne dépasse pas le stade SnO.

On peut enregistrer la totalité des transformations en utilisant la méthode d'enregistrement continu décrite précédemment par l'un de nous [2]; on obtient alors, sur une seule bande photographique et pour un seul point de la préparation, la totalité de la transformation. C'est la première fois qu'est observée ainsi le passage d'un métal de la phase solide cristallisée à la phase liquide, suivi de la formation d'oxydes à partir du liquide.

Enfin, si l'on chauffe la préparation d'étain à 5.10^{-3} mm Hg de façon à l'amener juste à fusion totale (halos amorphes) et si on la laisse ensuite refroidir dans le diffractographe électronique, en coupant le courant de chauffage du four, l'oxydation en SnO se manifeste presque immédiatement en présence de l'oxygène résiduel. Cependant, cette oxydation n'est que partielle, car, pour des températures plus basses (200° et au-dessous), l'étain, probablement surfondu, cristallise sous forme de gros cristaux (anneaux ponctués) dont les dimensions sont parfois supérieures au diamètre du faisceau électronique et qui donnent lieu alors à des taches de diffraction caractéristiques de monocristaux orientés avec un plan (002) ou (200) parallèle au support (*fig.* 4). La recristallisation est beaucoup plus nette et rapide si l'on effectue l'opération sous un vide de 3.10^{-4} mm Hg; nous avons constaté en outre une influence marquée de la vitesse de refroidissement. Des résultats plus détaillés paraîtront dans un autre Recueil.

([2]) J.-J. Trillat et Noboru Takahashi, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 790; *Acta Crystallographica*, 7, 1954, p. 15.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cinétique de la transformation martensitique dans un ferronickel.* Note de M. **Jean Philibert**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Par addition de carbone ou d'azote à un ferronickel, on fait apparaître une stabilisation dans les mêmes conditions que dans les aciers au carbone et l'on multiplie les transformations en chaînes, si bien qu'elles peuvent masquer la germination isotherme et faire croire à une transformation « athermique », ne se produisant qu'en cours de refroidissement.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) le rôle important que jouent à de très faibles teneurs, les éléments en solution solide d'insertion, carbone et azote, sur certaines particularités de la transformation martensitique dans un ferronickel (Ni = 29 %). Il est intéressant d'étudier la cinétique de la transformation pour des teneurs en C ou N variables. La transformation a été suivie, comme précédemment, par mesure de la résistance électrique.

Stabilisation de l'austénite résiduelle. — Pour cette étude, on trace une portion d'isotherme à la température T_1, on porte brusquement à une température $T_2 > M_s$, où l'éprouvette séjourne un temps t, puis on reporte à T_1 pour continuer l'isotherme; la stabilisation est mesurée par le rapport v/v' des vitesses de transformation immédiatement avant et après stabilisation à T_2. Pour l'alliage purifié de toute trace dosable de C ou N, on n'observe aucune stabilisation (1). Pour l'alliage d'origine (C = N = 0,004 %, $M_s = 5°$), la stabilisation est inexistante si $T_2 = 20°$, mais elle se manifeste pour $T_2 \geq 30°$. En choisissant diverses valeurs pour T_2 (de 40 à 100°) et t (de 5 mn à 2 h) et en traçant des courbes d' « isostabilisation », on peut déterminer une *énergie d'activation du phénomène;* elle est d'environ 11 000 cal/mol.

En répétant plusieurs fois le même cycle stabilisant, v/v' croît si bien que v' tend vers 0 : on peut alors observer un *temps d'incubation* supérieur à 1 mn (*fig.* 1, B). Pour des alliages à teneur en N ou C de 0,02 ou 0,03 % ($M_s < 0°$) la stabilisation se manifeste pour des valeurs de T_2 plus basses, dès l'ambiante; par cycles stabilisants répétés, les durées d'incubation peuvent alors dépasser 5 mn. Si l'on choisit pour T_2 une température plus élevée (40 ou 60°) la transformation ne reprend plus à T_1, mais quelques degrés plus bas : les phénomènes sont alors *semblables à ceux que nous avons observés avec un acier hypereutectoïde* (2), (3); mais ils sont beaucoup moins accentués.

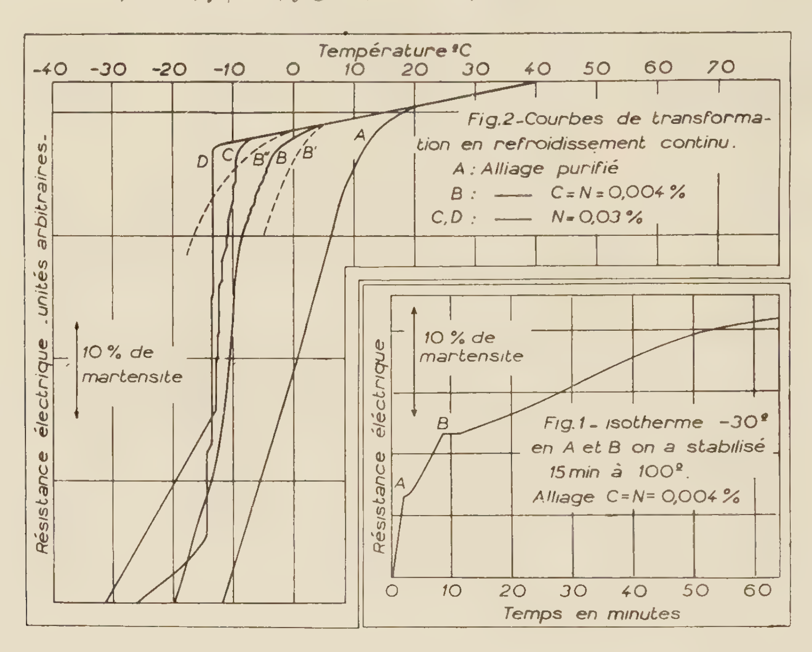
2. *Cinétique de la transformation.* — Le point M_s varie assez rapidement avec la teneur en impuretés, d'environ 1°,5 pour 0,001 % de N ou C. La ger-

(1) J. Philibert, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 190.

(2) J. Philibert, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1634.

(3) J. Philibert et C. Crussard, *J. Iron and Steel Inst.* (à paraître).

mination s'opère par fluctuations thermiques (1) : on voit en effet que la courbe de transformation varie avec la vitesse de refroidissement (*fig.* 2, B : B′ et B″ sont les limites des courbes pour des vitesses de refroidissement comprises entre 0,5 et 3 degrés/mn respectivement). De la même façon M_s est abaissé quand on augmente la vitesse de refroidissement (de 5 degrés quand cette vitesse passe de 1,3 à 2,7°/mn, *fig.* 2, C et D).



Les plaquettes de martensite croissent par « réactions en chaînes » : pour l'alliage purifié, on observe des chaînes sur les micrographies, mais leur formation ne se traduit par aucun saut mesurable de la résistance électrique. Pour l'alliage d'origine, on décèle tout juste de petits sauts de la résistance électrique. Mais pour des alliages plus fortement carburés ou nitrurés (quelques centièmes %, *fig.* 2, C) les formations en chaînes se multiplient : elles doivent même se produire par groupes, car on observe des chutes brusques et importantes de la résistance et un effet thermique notable, qui apparaissent en un temps très court, inappréciable sans dispositif spécial. Une vitesse de refroidissement plus élevée favorise encore ce phénomène (*fig.* 2, D), et pour des refroidissements très rapides, par trempe à T_1 depuis l'ambiante, presque toute la martensite se forme de cette façon, si bien que durant le maintien isotherme à T_1 qui suit la trempe, on n'observe qu'une très faible transformation : cette apparente suppression de la transformation isotherme est évidemment due à ce que les premiers germes formés ont donné naissance à un nombre de chaînes tel que presque toute la martensite pouvant apparaître à T_1 s'est formée de cette façon : *la germination isotherme est masquée par les formations en chaînes répétées.*

Extrapolant pour de plus fortes teneurs en carbone, on comprend mieux le cas des aciers ordinaires : toutes les transformations s'opérant par chaînes, la germination isotherme y est totalement masquée dans les conditions ordinaires, et la transformation s'arrête dès que l'on stoppe le refroidissement. Les phénomènes y sont compliqués par les tensions de trempe qu'on ne peut éviter, et par la stabilisation qui intervient dès la température de transformation. Ce n'est qu'à des températures inférieures à 0° [cas d'aciers hypereutectoïdes (2)] par suite du ralentissement thermique des réactions, que l'on peut observer une légère queue de transformation par maintien isotherme après trempe : dans ce cas les chaînes n'ont pu suffire à former toute la martensite, et la germination peut continuer. D'ailleurs en inhibant les formations en chaînes par stabilisation (3), on observe une transformation totalement isotherme qui révèle le caractère réel de la germination.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Une théorie de l'effet Maxwell des solutions de macromolécules en chaîne.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le comportement hydrodynamique des macromolécules en chaînes a fait l'objet, jusqu'à présent, essentiellement de deux sortes d'études théoriques. Les unes utilisaient dès le départ des modèles simples et permettaient souvent (sans prétendre à une validité quantitative) de débrouiller les problèmes. Les autres utilisaient des modèles plus détaillés, mais conduisaient à des calculs d'une telle complexité que les résultats n'avaient pas une forme qui permît de les comparer directement avec l'expérience. Récemment P. E. Rouse (1) a utilisé pour étudier la dispersion de la viscosité un modèle en quelque sorte intermédiaire. La molécule est subdivisée en N sous-chaînes. Chaque sous-chaîne est assimilée à une chaîne de Gauss (2) et l'on suppose que les frottements du liquide sont localisés aux points de jonction des sous-chaînes.

Le succès de la théorie de Rouse pour la dispersion de la viscosité nous a conduit à faire la théorie de l'effet Maxwell à partir du même modèle. En fait, une théorie de ce type avait déjà été tentée par A. Peterlin (3), antérieurement au travail de Rouse. Mais nos résultats et notre interprétation sont très différents de ceux de Peterlin.

On admet (comme Rouse) la perméabilité totale de la chaîne, c'est-à-dire que l'on néglige l'effet des interactions hydrodynamiques entre les différentes parties de la chaîne. Cette hypothèse ne semble pas dangereuse, car en intro-

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1272.

(2) Cette sous-chaîne est une entité très analogue à l'élément statistique de Kuhn.

(3) *Les grosses molécules en solution*, Collège de France, 1948, p. 70.

duisant dans les formules la viscosité intrinsèque, on élimine dans une large mesure l'influence du degré de perméabilité. (Nous avons d'ailleurs fait le calcul complet en tenant compte des interactions hydrodynamiques, et constaté que seul pourrait être modifié dans la formule ci-dessous le coefficient numérique 1/5. Pour obtenir la valeur exacte de ce coefficient, nous sommes ramenés à des calculs numériques qui nécessitent l'emploi de machines électroniques, et qui n'ont pas encore été effectués).

On néglige, d'autre part, l'influence des fluctuations de forme de la molécule, c'est-à-dire l'influence de la rotation brownienne. On introduit enfin un coefficient de viscosité interne f_i qui répond à la définition suivante : lorsque les extrémités A et B d'une sous-chaîne sont animées des vitesses $\vec{V}_A$ et $\vec{V}_B$, il existe une force appliquée en B, s'opposant au déplacement relatif de B par rapport à A égale à $-f_i\left(\vec{V}_A-\vec{V}_B\right)$. Dans ces conditions, on obtient la formule suivante :

$$\text{(1)} \qquad RT\,\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{1}{5}M[\eta]\eta_0 + \frac{1}{12}\mathcal{N}\,l^2\left(\frac{f_i}{N}\right),$$

avec la signification suivante des symboles : tgα, pente initiale (extrapolée à concentration nulle) de la courbe donnant l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse; R, constante des gaz parfaits; T, température absolue; M, masse moléculaire; $[\eta]$, viscosité intrinsèque; $\mathcal{N}$, nombre d'Avogadro; l^2, carré moyen de la distance entre les extrémités de la molécule; η_0 viscosité du solvant.

Le coefficient f_i devant être proportionnel au nombre N de sous-chaînes, le rapport (f_i/N) ne dépend pas en première approximation du mode de subdivision de la chaîne en sous-chaînes.

a. La formule (1) possède exactement la forme de la loi que fournissait la théorie de la sphère élastique ([4]) lorsqu'on négligeait (comme on le fait ici) l'effet de la rotation brownienne. En portant tgα en fonction de η_0 on obtient en effet une droite Δ avec ordonnée à l'origine non nulle. Mais les coefficients sont ici explicités en fonction de caractéristiques plus fines de la molécule en chaîne.

D'après la formule (1), le terme de viscosité interne est indépendant de la masse moléculaire, ce qui se vérifie bien sur le matériel expérimental existant. Le premier terme dans l'expression de RT tgα dépend fortement du degré de polydispersité de l'échantillon, ce qui rend le contrôle du coefficient numérique délicat. Mais la valeur 1/5 de coefficient, obtenue ici avec les approximations que l'on sait, paraît assez bonne.

b. On voit, d'après la formule (1), que si l'on détermine le carré moyen l^2 par une méthode indépendante, (par exemple la diffusion de la lumière), on

---

([4]) R. Cerf, *J. Chimie Phys.*, 48, 1951, p. 59.

peut obtenir la quantité f_i/N par des mesures de biréfringence d'écoulement. C'est une donnée que les autres techniques de la Physique macromoléculaire ne fournissent pas, et qui est directement reliée à des grandeurs mécaniques importantes telles que les valeurs des barrières de potentiel sur le cône de valence et les probabilités de transition.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Diffusion de la lumière par une solution de chaînes ramifiées.* Note de M. **Henri Benoît**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'auteur montre comment l'étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée par une solution de macromolécules ramifiées permet, sous certaines conditions, de déterminer leur nombre moyen de ramifications.

Dans un article précédent nous avons étudié de façon systématique l'influence de la polydispersité sur la répartition angulaire de la lumière diffusée par des chaînes de Gauss ne différant que par leurs masses [1]. Dans ce même article nous avons donné quelques indications sur l'effet des ramifications, question que nous nous proposons maintenant d'étudier de façon plus précise que le milieu soit mono ou polydispersé.

1. *Cas d'un milieu monodispersé.* — Nous caractériserons l'intensité diffusée pour un angle θ entre le faisceau incident et le faisceau diffusé par la quantité $P(\theta)$ obtenue en normant l'intensité diffusée $I(\theta)$ de façon que $I(0)$ soit égal à l'unité et en corrigeant des effets de polarisation. On sait que pour une solution de chaînes de Gauss identiques, ramifiées ou non, $P(\theta)$ se met sous la forme

$$(1) \qquad P\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \exp - \{ |i-j| u \},$$

où la double somme est étendue à tous les couples des N segments formant la chaîne et où $u = (4\pi/\lambda \sin\theta/2)^2 b^2/6$, λ étant la longueur d'onde de la lumière utilisée et b la longueur d'un élément de la chaîne.

Considérons maintenant une chaîne ramifiée ne contenant pas de cycles. Nous appellerons branche toute portion de la chaîne comprise entre deux nœuds ou un nœud et une extrémité, le nœud étant défini comme un point d'où partent plusieurs ramifications. En supposant la chaîne formée de q branches, la branche m comprenant N_m éléments, l'expression (2) prend la forme :

$$(2) \qquad P(\theta) = \frac{1}{N^2} \left[\sum_{m=1}^{q} \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \exp \{ -u |i-j| \} + \sum \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \exp \{ -u\lambda_{ij} \} \right],$$

[1] *J. Pol. Sc.*, 11, 1953, p. 507.

en appelant λ_{ij} le nombre de chaînons séparant les éléments i et j pris respectivement sur les branches de m et n.

La courbe $P^{-1}(\theta)$ fonction de $\sin^2\theta/2$ ne présentant en général qu'une faible courbure nous la caractériserons par sa tangente initiale et son asymptote. La pente initiale permet de déterminer le rayon de giration des molécules en solution, rayon calculé par Zimm et Stockmayer [2] pour différents types de chaînes ramifiées. On démontre que l'asymptote a pour équation

$$y = N\frac{u}{2} + \frac{1}{2} - \sum_{\alpha} \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{4} z_\alpha, \tag{3}$$

en appelant z_α le nombre de nœuds d'où partent α branches. La pente de cette asymptote comme nous l'avions déjà dit ne dépend pas du degré de ramification et sa connaissance permet de déterminer Nb^2 puis, connaissant le poids moléculaire, la valeur de b. L'ordonnée à l'origine par contre est une fonction du nombre des nœuds. Si la structure chimique de la chaîne permet d'affirmer qu'il n'y a qu'un seul type de nœuds, cette ordonnée à l'origine fournira leur nombre sans ambiguïté.

Il est évident cependant que si certaines ramifications sont courtes devant la longueur de la chaîne principale, il faudra atteindre les grandes valeurs de u pour pouvoir admettre que la courbe se confond avec son asymptote. Comme on est pratiquement toujours limité vers les grandes valeurs de u la tangente à l'extrémité de la courbe ne donnera que le nombre des nœuds auxquels correspondent des ramifications de longueur comparable à la longueur d'onde de la lumière utilisée. On voit en outre qu'il est parfois possible de confondre ce cas avec celui d'une solution de chaînes linéaires légèrement polydispersée.

2. *Cas de la polydispersité.* — *a.* Si les chaînes en solution, tout en ayant toutes le même poids moléculaire sont polydispersées quant au nombre et à la longueur de leurs ramifications, le rayon de giration moyen sera fourni par la tangente initiale et l'équation de l'asymptote prendra la forme

$$y = \frac{N_u}{2} + \frac{1}{2} - \sum_{\alpha} \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{4} \overline{z_\alpha}, \tag{4}$$

où $\overline{z}_\alpha$ est le nombre moyen des nœuds de l'espèce α et les résultats précédents demeurent pratiquement inchangés.

b. Souvent en plus de la polydispersité en ramifications il y a une polydispersité en masses moléculaires. Nous en tiendrons compte en caractérisant le milieu par sa fonction de distribution en nombre $f(N)$ que nous supposerons normée. En appelant N_n et N_p les moyennes en nombres et en poids du nombre des chaînons l'équation (3)

$$y = N_p\frac{u}{2} + \frac{1}{2}\frac{N_p}{N_n}\left[1 - \sum_{\alpha} \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{2} \int f(N)\overline{z}_\alpha \, dN\right], \tag{5}$$

[2] *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 1301.

où $\bar{z}_\alpha$ est le nombre moyen de nœuds de type α pour le degré de polymérisation N. On voit que l'interprétation des résultats de l'expérience est plus compliquée. Ce n'est que dans le cas où le rapport N_p/N_n serait déterminé par une autre méthode et où il n'y aurait qu'un type de nœuds que l'on pourrait déterminer le nombre z ou plus exactement la moyenne en nombre de la valeur de z pour l'échantillon considéré.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sulfures d'uranium.*

Note (*) de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le sulfure d'uranium S_2U donne à 1530° le composé S_5U_3 non décrit jusqu'ici. En présence d'aluminium et à 1325° il fournit S_3U_2. Une étude de l'action de la chaleur sur le sulfure S_2U a permis d'apporter de nouvelles précisions sur sa dissociation.

Les sulfures d'uranium de compositions comprises entre S_2U et SU sont mal connus. En 1929, Picon ([1]) a constaté que S_2U se dissocie lentement dans le vide vers 1300° et fournit, par une action prolongée à plus haute température, un produit ne renfermant plus que 18 % de soufre, au lieu de 21,22 pour S_2U.

Ultérieurement, divers auteurs avaient décrit des sulfures d'uranium sans fournir de données analytiques suffisantes pour l'établissement de leur formule, ce qui a fait naître certaines contradictions. Par exemple le spectre de rayons X d'un corps auquel Strotzer ([2]) attribue la formule $US_{1,057}$ est identique à celui du S_3U_2 préparé par Eastman ([3]). D'autre part, Strotzer indique la composition $US_{1,493}$, soit S_3U_2, pour un sulfure que nous avons reconnu être en réalité S_5U_3.

Nous avons tout d'abord étudié la dissociation thermique de S_2U. Ce composé, contenu dans une nacelle de graphite, a été soumis à des températures croissantes, et sous un vide correspondant à 10^{-4} mm de mercure. Les résultats de ces essais sont donnés ci-dessous :

Température (°C).	Durée de la chauffe (h).	Teneur % en soufre.	Théorie pour S_5U_3.
1530	1	18,77	S : 18,33
1530	3	18,56	
1630	1	18,16	U : 81,67
1815	2	13	

Le produit préparé à 1815° est légèrement carburé.

En concordance avec nos essais de 1929, il est ainsi établi qu'on obtient par

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 45, 1929, p. 907.

([2]) Strotzer, Schneider et Biltz, *Z. anorg. Chem.*, 243, 1940, p. 307.

([3]) Eastman et collaborateurs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4019.

l'action de la chaleur, sous vide, un nouveau composé S_5U_3. Un échantillon provenant d'une chauffe de 3 h à 1530° contenait : S, 18,56; U, 82,2 %.

Afin d'atteindre une désulfuration plus accentuée de S_2U, nous avons fait intervenir l'hydrogène. Avec ce réducteur, Flatt et Hess ([4]) auraient obtenu au rouge sombre S_3U_2. Toutefois, après 2 h à 1530° nous n'avons réussi qu'à préparer un mélange riche en S_5U_3. Eastman, de son côté, a affirmé qu'en maintenant S_2U pendant 20 mn à 1600° il se produisait S_3U_2. Ici encore, nous n'avons pu vérifier cette affirmation, car une chauffe de 2 h 30 à 1700° donne un mélange de S_5U_3, S_3U_2 et SU, mélange dont la nature est confirmée par les rayons X. L'action thermique seule qui, à 1530°, permet d'isoler S_5U_3 n'aboutit à plus haute température qu'à des mélanges contenant en outre des proportions variables de carbone.

La préparation de S_3U_2 peut cependant être réalisée au moyen de l'action désulfurante de l'aluminium. A cet effet, on place dans une nacelle en graphite, munie d'un couvercle assurant une étanchéité presque complète, un mélange de sulfure S_2U passé au tamis 200, avec de l'aluminium en limaille (tamis 60), dans la proportion de 12 %. L'action désulfurante du métal se manifeste vers 1170°. En élevant la température à 1325°, sous une pression de 10^{-4} mm de mercure, on obtient, après 1 h 30, un produit légèrement fritté qui contient de l'aluminium en excès et du sulfure d'aluminium. Après pulvérisation, la majeure partie du métal peut être éliminée par passage au tamis 200. Le sulfure d'aluminium et le reste du métal sont ensuite séparés par une chauffe à 1530° sous vide. A cette température, une action prolongée a l'inconvénient d'entraîner une légère carburation. Il est préférable de se débarrasser des composés aluminiques par un traitement à l'acide acétique à 50 % à l'ébullition, juqu'à cessation de dégagement gazeux. Un tel produit présente une composition correspondant très sensiblement à S_3U_2 :

S trouvé.	U trouvé.	Théorie pour S_3U_2.
16,65 et 16,74	83,60 et 83,35	S : 16,77
		U : 83,23

L'ensemble de ce travail nous a permis de démontrer l'existence des sulfures d'uranium S_5U_3 et S_3U_2, et de préciser les conditions de leur préparation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse des esters acétoxy-2 buténol-3 dioïque et buténediol-2.3 dioïque.* Note de MM. **Henry Gault** et **Elias Elkik**, présentée par M. Marcel Delépine.

La publication d'un travail de S. Goodwin et B. Witkop ([1]) sur l'ester dihydroxyfumarique, travail dont nous n'avons eu que récemment connais-

([4]) Flatt et Hess, *Helv. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 525.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5599.

sance, nous amène, sans attendre, comme nous l'eussions désiré, le terme de notre étude, à compléter et, sur quelques points, à rectifier notre Note du 4 octobre 1954 [2].

1. *Condensation de l'ester oxalique avec l'ester acétylglycolique.* — Le produit brut de cette condensation, effectuée dans les conditions opératoires que nous avons indiquées [2], abandonne comme résidu de la prédistillation à laquelle il est soumis, un liquide huileux qui, par refroidissement, se prend en masse cristalline pâteuse. Par filtration de cette masse dans le vide, on recueille, d'une part une huile jaunâtre et, d'autre part, des cristaux incolores qui, recristallisés dans l'eau, fondent à 93-95°, mais peuvent être séparés, par de multiples extractions successives à l'éther (10), en deux produits dont les points de fusion sont, respectivement, 100° pour le produit insoluble dans l'éther et 82-83° pour le produit soluble.

Tous deux répondent aux mêmes caractéristiques analytiques et sont deux formes tautomériques ou les deux isomères géométriques de la forme énolique non pas de l'ester butènediol-2.3 dioïque (ester oxalglycolique) (II) mais bien de son dérivé monoacétylé, l'ester acétoxy-2 buténol-3 dioïque (ester oxalacétyl-glycolique) (I).

$$H_5C_2OOC.CO.CH(OCOCH_3).COOC_2H_5 \underset{(I)}{\rightleftharpoons} H_5C_2OOC.C(OH){=}C(OCOCH_3).COOC_2H_5$$

L'huile d'essorage distille, avec décomposition, sous 1 mm de mercure, entre 100 et 135°, le distillat cristallisant partiellement, par refroidissement, dans le ballon récepteur. Par essorage des cristaux, on recueille une huile dont nous n'avons pas encore établi la composition, et des cristaux (F 72-73°) qui, soumis à des extractions répétées à l'éther (10), se séparent en deux produits fondant, l'un, soluble dans l'éther, à 68-70°, l'autre, peu soluble, à 166°. Ils répondent tous deux aux mêmes caractéristiques analytiques et doivent être considérés comme deux des trois isomères possibles de l'ester butènediol-2.3 dioïque (ester oxalglycolique) (II)

$$H_5C_2OOC.CO.CH(OH).COOC_2H_5 \underset{(II)}{\rightleftharpoons} H_5C_2OOC.C(OH){=}C(OH).COOC_2H_5$$

dont la formation ne peut s'expliquer, comme nous l'avons indiqué [2] que par une réaction de désacétylation au cours de la condensation ou du traitement qui l'a suivie.

2. *Structure des formes isomériques des esters acétoxy-2 buténol-3 dioïque* (I) *et butènediol-2.3 dioïque* (II). — A chacun de ces esters peuvent correspondre trois formes isomériques : deux formes énoliques isomères

(2) H. Gault et E. Elkik, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 816.

géométriques : *cis* (maléique) et *trans* (fumarique) et une forme cétonique tautomère. Les travaux de S. Goodwin et B. Witkop permettent d'attribuer la structure fumarique à la forme énolique F 68-70° de l'ester butènediol-2.3 dioïque (II) qu'il a obtenue par application de la méthode de préparation de Fenton ([3]).

Nous pensons que la forme F 68-70° de cet ester (II), préparé suivant notre technique, répond à cette même structure.

Nous cherchons à établir la constitution structurale de la forme isomérique F 166°, non décrite jusqu'à ce jour, ainsi que celle des deux formes isomériques F 82 et 100° de l'ester acétoxy-2 buténol-3 dioïque (I).

Nous signalons, d'autre part, que nous n'avons pas retrouvé jusqu'à présent, au cours de nos recherches, la forme F 128° (133°) isolée par les auteurs précédents.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones à partir d'acyl-10 phénothiazines par réaction de Friedel et Crafts.* II. *Étude comparée de l'acylation par réaction de Friedel et Crafts et par réaction du* N-*méthyl formanilide.* Note de M[lle] **Germaine Cauquil** et M. **André Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs mettent en évidence la différence de comportement des acyl-10 phénothiazines suivant le mode d'acylation. Ils montrent qu'elle peut être attribuée à la réaction primaire entre catalyseur et acyl-10 phénothiazine au cours de la réaction de Friedel et Crafts.

A. Acylation d'acyl-10 phénothiazines par l'anhydride acétique-chlorure d'aluminium. — La réaction du N-méthyl formanilide sur les acyl-10 phénothiazines ([1]) conduit à la formyl-10 phénothiazine, et la réaction de Friedel et Crafts entre l'anhydride acétique et l'acétyl-10 phénothiazine fournit l'éthylone-2 acétyl-10 phénothiazine ([2]). Dans la réaction du N-méthyl formanilide la substitution a lieu à la suite de l'attaque directe de l'atome d'azote par l'ion formylium. Le problème se posait de savoir si dans la réaction de Friedel et Crafts il y a attaque directe de l'atome de carbone-2, ou bien un processus plus complexe.

Nous avons étudié l'acylation par réaction de Friedel et Crafts d'acyl-10 phénothiazines autres que l'acétyl-10 phénothiazine, et avons observé dans tous les cas uniquement la formation de l'éthylone-2 acyl-10 phénothiazine

---

([3]) Fenton, *J. Chem. Soc. London*, 65, p. 901 et 87, p. 811.

([1]) M[lle] G. Cauquil et M. A. Casadevall, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1569.

([2]) M[lle] G. Cauquil et M. A. Casadevall, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 908.

correspondante. La substitution procède donc par attaque directe sur l'atome de carbone-2.

R—CO | N S φ φ $+ CH_3\overset{+}{C}O \rightarrow$ $CO—CH_3$ | N S φ φ $+ R\overset{+}{C}O$

$CH_3—CO$ | N S φ φ $+ R\overset{+}{C}O \rightarrow$ $CO—CH_3$ | N S φ φ CO—R $+ H^+$

Éthylone-2 formyl-10 phénothiazine ($C_{15}H_{11}O_2NS$). — L'acylation de la formyl-10 phénothiazine (11,4 g, 0,05 mol-g) par l'anhydride acétique (5,6 g, 0,055 mol-g)-chlorure d'aluminium (27 g, 0,2 mol-g) (dans 250 cm³ de sulfure de carbone) fournit 12,9 g (96 %) d'éthylone-2 formyl-10 phénothiazine. F 184°. Cristaux prismatiques (alcool) (N % trouvé 5,29; calculé 5,20).

Éthylone-2 propionyl-10 phénothiazine ($C_{17}H_{15}O_2NS$). — Dans les mêmes conditions expérimentales la propionyl-10 phénothiazine (6,4 g, 0,025 mol-g) donne avec un rendement quantitatif l'éthylone-2 propionyl-10 phénothiazine (7,4 g). F 128°. Grains incolores (alcool ou acétate d'éthyle) (N %, trouvé 4,51; calculé 4,71).

Éthylone-2 butyryl-10 phénothiazine ($C_{18}H_{17}O_2NS$). — La réaction effectuée sur la butyryl-10 phénothiazine (6,7 g 0,025 mol-g) conduit à l'éthylone-2 butyryl-10 phénothiazine (5,7 g, 73 %). Petits grains incolores F 129° (alcool ou acétate d'éthyle) (N %, trouvé 4,44; calculé 4,50).

Éthylone-2 benzoyl-10 phénothiazine ($C_{21}H_{15}O_2NS$). — La réaction avec la benzoyl-10 phénothiazine (15 g, 0,05 mol-g) donne l'éthylone-2 benzoyl-10 phénothiazine (8,5 g, 59,5 %) F 186°. Paillettes incolores (alcool). (N %, trouvé 4,09; calculé 4,06).

Par hydrolyse alcaline les éthylone-2 acyl-10 phénothiazines fournissent quantitativement l'éthylone-2 phénothiazine F 192°. Paillettes jaunes orangées (acétate d'éthyle); oxime F 243°.

B. *Influence des catalyseurs.* — Étant donné la similitude étroite de l'acylation par réaction de Friedel et Crafts et par réaction du N-méthyl formanilide [3], le comportement différent des acyl-10 phénothiazines dans ces deux réactions ne peut être imputable qu'à une modification de la répartition des charges électroniques de la molécule d'acyl-10 phénothiazine, lorsque l'on passe des conditions expérimentales de l'une des réactions à celles de l'autre. Le fait

(3) M. A. Casadevall, *Thèse Doctorat Sciences*, Montpellier, 1954, chap. I.

expérimental distinctif le plus important est l'utilisation au cours de la réaction de Friedel et Crafts d'un catalyseur, accepteur beaucoup plus puissant que le catalyseur de la réaction du N-méthyl formanilide. Pour déterminer leur influence nous avons étudié les deux modes d'acylation sur la butyryl-10 phénothiazine (1 mol-g) en faisant varier les rapports molaires :

$$R = \frac{[POCl_3]}{[C_6H_5N(CH_3)CHO]}, \qquad R' = \frac{[AlCl_3]}{[(CH_3CO)_2O]}$$

et en maintenant constants les rapports molaires :

$$\frac{[C_6H_5N(CH_3)CHO]}{[\text{Butyryl-10 phénothiazine}]} = 1, \quad \text{et} \quad \frac{[(CH_3CO)_2O]}{[\text{Butyryl-10 phénothiazine}]} = 1,$$

la température et le temps de réaction dans chaque série d'expériences. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau :

Réaction du N-méthyl-formanilide.

R.	Rdt en formyl-10 phénothiazine.	Butyryl-10 phénothiazine.
0,2	traces	0,74 mol-g
0,5	0,22 mol-g	0,63 »
1	0,50 »	0 »
2	0,35 »	0 »
3	0,33 »	0 »

Réaction de Friedel et Crafts $(CH_3CO)O$.

R'.	Rdt en éthylone-2 butyryl-10 phénothiazine.	Butyryl-10 phénothiazine.
1	0 mol-g	0,93 mol-g
2	0 »	0,93 »
3	0,11 »	0,79 »
4	0,73 »	0,15 »

Ces résultats montrent que, si dans la réaction du N-méthyl formanilide le catalyseur réagit uniquement avec celui-ci, par contre dans la réaction de Friedel et Crafts, les deux premières molécules de chlorure d'aluminium réagissent avec l'acyl-10 phénothiazine et non avec l'anhydride acétique. Par conséquent, dans le premier cas, l'attaque de l'électrophile a lieu sur l'acyl-10 phénothiazine, tandis que dans le second elle se produit sur une entité chimique différente, le composé complexe acyl-10 phénothiazine-chlorure d'aluminium; ceci explique que la substitution n'affecte pas dans ce dernier cas la position 10 de la molécule, la formation du complexe s'accompagnant de la modification de la répartition des charges dans l'acyl-10 phénothiazine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la copulation des sels du p-vinylbenzènediazonium monomère ou polymère avec les phénols et les amines aromatiques.* II. *Série naphtalénique.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les sels de *p*-vinylbenzènediazonium monomère ou polymère (probablement pentamère) ont été copulés avec l'α-naphtol et l'α-naphtylamine. L'étude de l'absorption des nouveaux azoïques et de leurs sels a permis de mettre en évidence l'influence spectrale assez faible du groupe vinyle en *para* par rapport à la fonction azo et de montrer l'analogie structurale entre les deux séries, monomère et polymère.

Il a été montré précédemment [1] que le *p*-aminostyrolène pouvait être diazoté dans les conditions habituelles et que les sels de *p*-vinylbenzènediazonium réagissaient normalement avec le phénol et la diméthylaniline en donnant naissance à des colorants azoïques pourvus d'un groupe vinyle. Les mêmes réactions avaient été réalisées à partir d'un *p*-aminostyrolène polymère et les azoïques issus de ce dernier se différenciaient des dérivés monomères surtout par leur plus faible solubilité et par leur caractère non cristallin. Depuis j'ai étendu ces recherches à la série naphtalénique en condensant les sels de *p*-vinylbenzènediazonium, monomère ou polymère, avec l'α-naphtol et avec l'α-naphtylamine. Les phénomènes observés dans cette série sont analogues à ceux décrits pour le groupe benzénique. Les azoïques provenant du monomère sont des substances bien cristallisées, facilement solubles dans les solvants organiques, tandis que ceux issus de l'amine polymère se présentent sous une forme amorphe. A concentrations égales, les colorations des solutions des bases et des sels sont sensiblement identiques dans les deux séries, monomère et polymère, et se distinguent, en ce qui concerne la première, des solutions des azoïques non vinylés correspondants, par leur intensité et leur pouvoir colorant plus élevés. Après les recherches effectuées dans le groupe benzénique j'ai fait des essais en vue de déterminer la masse moléculaire du *p*-aminostyrolène polymère utilisé au cours de ce travail et du travail précédent. Provenant de la décarboxylation de l'acide *p*-aminocinnamique, cette substance se présente sous forme d'une masse vitreuse qui se dissout dans les acides et que les alcalis reprécipitent en flocons amorphes quasi incolores fondant d'une manière très imprécise entre 105 et 120°; il s'agit plutôt d'un amollissement progressif que d'une vraie fusion. Les mesures cryoscopiques effectuées au sein du nitrobenzène ont donné pour son poids moléculaire des chiffres variant entre 596 et 605, ce qui correspond à un pentamère [Calculé pour $(C_8H_9N)_5$: 595].

Tous les composés azoïques ainsi que leurs sels ont été soumis à une étude spectrographique. Comme dans la série benzénique, la comparaison de leurs spectres avec ceux des azoïques non vinylés correspondants montre que l'influence du groupe vinyle en position *para* est assez peu marquée. Pour les colorants issus du *p*-aminostyrolène monomère elle se manifeste par un glissement des bandes principales vers les plus grandes longueurs d'onde et par une légère augmentation des intensités (*fig.* 1 et 2). La confrontation des spectres d'absorption des azoïques dérivés du *p*-aminostyrolène polymère (*fig.* 3) avec ceux des colorants correspondants provenant du monomère révèle une analogie structurale. On remarque de plus que la similitude entre les courbes des azoïques de la série polymère et celles des

---

(1) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1512.

azoïques non vinylés est encore plus grande, ce qui s'explique aisément par la saturation des liaisons éthyléniques au cours de la polymérisation de l'amine.

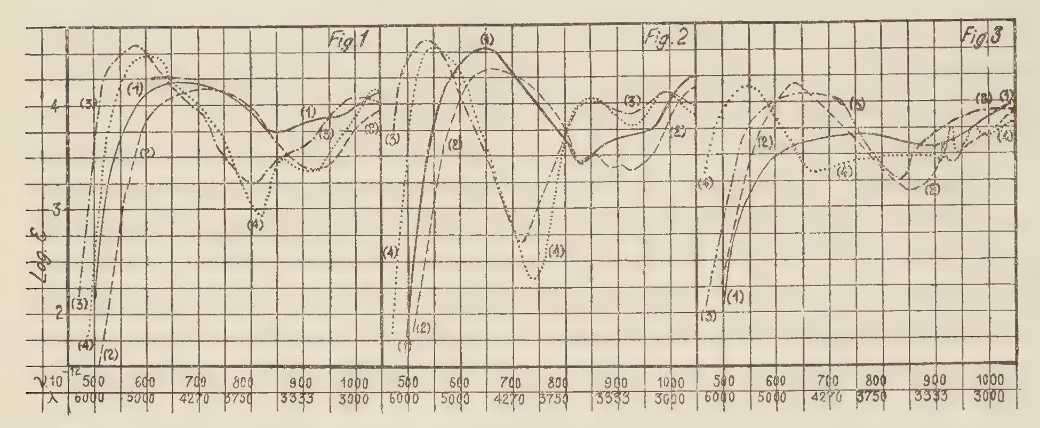


Fig. 1. — Vinyl-4 benzénazo-α-naphtol : (1) Alcool ; (3) NaOH alcool. N/20 ; Benzénazo-α-naphtol : (2) Alcool ; (4) NaOH alcool. N/20.

Fig. 2. — Vinyl-4 benzénazo-α-naphtylamine : (1) Alcool ; (3) HCl alcool. N/10 ; Benzénazo-α-naphtylamine : (2) Alcool ; (4) HCl alcool. N/10.

Fig. 3. — Vinyl-4 benzénazo-α-naphtol (Polym.) : (1) Alcool ; (3) NaOH alcool. N/20. Vinyl-4 benzénazo-α-naphtylamine (Polym.) : (2) Alcool ; (4) HCl alcool. N/10.

Partie expérimentale. — *Vinyl-4 benzènazo-α-naphtol* $C_{18}H_{14}ON_2$. Le *p*-aminostyrolène fraîchement distillé (1 mol) est diazoté dans les conditions habituelles précédemment décrites (*loc. cit*) et la solution diazoïque est versée, peu à peu, dans une liqueur alcaline d'α-naphtol (1 mol). L'hydroxyazoïque, précipité par l'acide acétique, est purifié au sein du cyclohexane où il se dépose sous forme de petits cristaux rouge brun F 245° (Peu net). Trouvé % : C 78,23 ; H 5,46 ; N 10,24. Calculé % : 78,83 ; 5, 11 et 10,22.

Vinyl-4 benzènazo-α-naphtylamine, $C_{18}H_{15}N_3$. — La solution provenant de la diazotation du *p*-aminostyrolène (1 mol) est introduite, petit à petit, dans une liqueur alcoolique d'α-naphtylamine (1 mol). Le chlorhydrate de l'aminoazoïque précipite en grande partie. Après avoir éliminé les impuretés insolubles dans l'alcool bouillant, on précipite la base dans le filtrat alcoolique au moyen de l'ammoniaque dilué. Elle se dépose dans le cyclohexane en cristaux rouge grenat F 122°. Trouvé % : C 78,63 ; H 5,53 ; N 15,00. Calculé % : 79,12 ; 5,49 et 15,38.

La copulation du sel de diazonium issu du *p*-aminostyrolène polymère avec l'α-naphtol, en présence d'un excès d'alcali, donne une liqueur rouge d'où l'acide chlorhydrique précipite une substance amorphe soluble dans l'éther. Le filtrat éthéré abandonne, par évaporation, une laque rouge aux reflets verts. En introduisant le diazoïque dans une solution alcoolique

d'α-naphtylamine on obtient un précipité foncé qui se dissout en grande partie dans l'alcool bouillant. Dans le filtrat alcoolique l'ammoniaque dilué produit un dépôt floconneux que l'on redissout dans l'éther. Par évaporation du solvant on obtient une laque rouge brun.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide periodique sur le quercitol.* Note de MM. **Paul Fleury, Jean-Émile Courtois** et **William C. Hammam**, transmise par M. Maurice Javillier.

Le comportement vis-à-vis de l'acide periodique du quercitol, qui est un désoxyinositol, a été étudié, en raison de la présence d'un chaînon CH_2 non porteur d'hydroxyle, comparativement à celui de l'inositol.

Lorsqu'on traite le quercitol (Q) par un excès d'acide periodique (PI) (soit 10 mol. de celui-ci pour 1 mol. de Q), on ne trouve pratiquement, *lorsque la réaction est terminée*, que de l'acide formique et du gaz carbonique. Et, du point de vue quantitatif, les résultats peuvent être représentés, *à la limite*, par la réaction suivante :

(I) $$C_6H_{12}O_5 + 8O = 5HCOOH + CO_2 + OH_2$$

L'étude cinétique de la réaction I révèle que celle-ci a lieu au moins en deux phases, la première très rapide, la seconde bien plus lente. L'acidité suit une marche grossièrement parallèle. Le gaz carbonique n'apparaît qu'après une longue phase de latence et se dégage ensuite régulièrement jusqu'à la fin.

Rappelons qu'avec l'inositol [1] la réaction, quoique moins nette au point de vue quantitatif, peut être représentée, également à la limite, par l'équation II.

(II) $$C_6H_{12}O_6 + 7O = 5HCOOH + CO_2 + OH_2$$

Malgré leur parenté évidente, malgré le fait qu'au point de vue cinétique elles présentent toutes les deux au moins deux phases, la première très rapide, la seconde très prolongée, ces deux réactions s'opposent par la marche du dégagement de CO_2. Pour l'inositol, CO_2 apparaît dès le début et, à $+30^\circ$, atteint plus de 95 % de sa valeur au bout de 4 h environ, tandis que pour le quercitol le dégagement de CO_2 ne commence à se manifester (à la même température) qu'au bout de 3 à 4 h pour se poursuivre parallèlement, à peu près, à la consommation de PI, pendant une huitaine de jours.

Ces faits imposent l'idée de la formation d'un produit d'oxydation intermédiaire, le dialdéhyde malonique. Cette hypothèse est appuyée sur les expériences ci-dessous menées parallèlement avec l'étude des réactions d'une solution aqueuse de dialdéhyde malonique (DAM).

---

(1) P. Fleury, G. Poirot et Mme Y. Fievet, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 664.

1° *Acidité formée.* — En suivant le développement de l'acidité en fonction du temps et en le comparant avec des déterminations quantitatives d'acide formique, on constate, dans la phase du début de l'oxydation de Q par PI, un écart très net, l'acide formique donnant des résultats inférieurs à ceux prévus par l'acidité dosée, comme s'il se formait transitoirement un autre corps acide. Or l'expérience montre que la solution aqueuse de DAM se comporte vis à vis de la phtaléine comme un acide monovalent.

2° *Action du diméthyl*-5,5 *cyclohexanedione* 1,3. — Il est possible d'obtenir, à partir du milieu contenant les premiers produits de la réaction de Q + PI, une combinaison de F 216° (au tube, sans correction) avec apparition, au cours de la condensation, d'une coloration orange intense. On obtient le même dérivé à partir du DAM avec la même coloration orangée.

3° *Action de* PI. — PI attaque lentement les solutions aqueuses de DAM et, à côté de la formation d'acide formique, on observe précisément le dégagement lent de CO_2. Autant que le permet l'étude de ce composé instable, on peut à peu près représenter la réaction par l'équation :

$$\text{(III)} \qquad CHO—CH_2—CHO + 4\,O = 2\,HCOOH + CO_2.$$

4° *Réaction au phloroglucinol-chlorhydrique de Kreiss.* — Cette réaction rouge intense est donnée par le DAM. On la retrouve également dans les solutions en évolution de Q + PI, avec le même spectre d'absorption dans les deux cas. En moins de 5 mn à 20°, la coloration formée correspond à environ 1 mol de DAM pour 1 mol de Q, avec une consommation de PI qui dépasse peu 2 mol. Tandis que se poursuit la consommation de PI, cette proportion, jugée d'après cette réaction de Kreiss, paraît se maintenir pendant près de 20 h et diminue ensuite lentement.

Cet ensemble d'observations concordantes permet d'admettre la formation très rapide, au cours de l'action de PI en excès sur 1 mol de Q, d'une mol de DAM avec réduction concomittante de 2 mol de PI. On peut représenter cette réaction par le schéma ci-dessous où PI est supposé intervenir sous forme HO—OH :

```
                    CH₂
OH   HOHC/       \CHOH   OH
         |        |
 |       |        |       |
OH   HOHC\       /CHOH   OH
                 CHOH
        (IV) Quercitol

                    CH₂
   CH(OH)₂/          \CH(OH)₂ dialdéhyde malonique (hydrate)
→                   +
   CH(OH)₂\          /CH(OH)₂ dialdéhyde tartronique (hydrate)
                 CHOH
```

Ce DAM est ensuite oxydé lentement selon la réaction (III). Quant au deuxième fragment (dialdéhyde tartronique?), il est sans doute transformé rapidement en HCOOH selon le schéma classique de Fleury-Lange :

$$\text{(V)} \qquad CHO-CHOH-CHO + 2O + OH_2 = 3HCOOH.$$

En résumé, les résultats de cette étude permettent de représenter d'une façon satisfaisante l'oxydation du quercitol par un excès d'acide periodique par l'ensemble des réactions rappelées ci-dessous :

$$\text{(IV)} \qquad C_6H_{12}O_5 + 2O = CHO-CH_2-CHO + CHO-CHOH-CHO + 2OH_2$$

$$\text{(III)} \qquad CHO-CH_2-CHO + 4O = 2HCOOH + CO_2$$

$$\text{(V)} \qquad CHO-CHOH-CHO + 2O + OH_2 = 3HCOOH$$

$$\text{Réaction globale : (I)} \qquad C_6H_{12}O_5 + 8O = 5HCOOH + CO_2 + OH_2$$

GÉOLOGIE. — *Le Kimméridgien dans l'Est du Bassin de Paris.* Note de M. **Pierre-L. Maubeuge**, transmise par M. Paul Fallot.

Le Kimméridgien, tel qu'il est envisagé par les géologues français, correspond en réalité à une partie seulement de l'étage représenté par le « Kimmeridge Clay » d'Angleterre. En effet, les « Calcaires du Barrois », du Portlandien selon la classification française, commençant habituellement avec la zone à *Gravesia gravesiana*, sont encore du Kimméridgien. Déjà, en 1872, Royer et Tombeck relevaient cette anomalie. Le tableau de Pringle et Pruvost, fait aussi état de ce fait (1924).

Seul le Kimméridgien au sens français (soit sensiblement le Kimméridgien inférieur) sera considéré ici.

Les travaux à son sujet sont rares. Si Buvignier, pour la première fois en a bien reconnu les termes constitutifs essentiels, surtout dans la partie médiane de la Meuse, il n'a pas établi l'extension continue de ses divisions dans tout l'Est du Bassin de Paris. D'ailleurs, des détails stratigraphiques importants lui ont échappé et les coupures paléontologiques précises manquent, vu l'époque. Royer et Tombeck ont abordé l'étage uniquement dans la Haute-Marne; contrairement aux autres niveaux, étudiés de manière précise, il semble bien que ces auteurs y ont ignoré certains horizons pourtant nets. Déjà Lemoine et Rouyer avaient formulé quelques réserves à ce propos. Et des études de terrain ont montré que l'un des profils, considéré comme classique par ces auteurs (route d'Harméville à Grand), est affecté d'ondulations, et coupé par des failles perturbant la succession normale.

Des deux études plus récentes publiées, la première (1) est une révision

(1) A. Durand, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2, 1932, p. 293-335 (bibliographie complète).

de faune, la seconde (²) ne donne qu'une coupe sommaire de la région de Pierrefitte-sur-Aire, signalant nettement un seul niveau de calcaires blancs.

Du point de vue cartographique, la confusion des niveaux de calcaires blancs du Kimméridgien avec ceux du Séquanien (1re et aussi 2e édition de la feuille de Bar-le-Duc, Carte Géologique au 80 000e; feuille de Wassy également) traduisent clairement les incertitudes des auteurs.

J'ai été amené à reprendre, ainsi, l'étude détaillée du Kimméridgien dans l'Est du Bassin de Paris, levant la plupart des profils visibles de la région depuis le Nord de Verdun, jusqu'à la vallée de la Marne, un peu au Nord de Chaumont.

Une Note antérieure (³) m'a permis de préciser l'allure du contact Séquanien-Kimméridgien en Lorraine centrale. Je puis ajouter maintenant, qu'à des légers détails près, la succession constatée alors est valable dans toute cette étendue parcourue actuellement. En outre, la découverte de *Rasenia cymodoce* avec *Pictonia Baylei* immédiatement au-dessus du Séquanien, montre que l'existence de deux zones paléontologiques distinctes à la base du Kimméridgien est douteuse; les deux formes caractéristiques existent donc en Lorraine, ce qui est un fait nouveau. En outre, je puis préciser, malgré la rareté remarquable des Ammonites dans le Séquanien, que la zone terminale de cet étage (à *Ringsteadia anglica*) existe certainement dans la région étudiée; en effet, en limite méridionale, un unique *Ringsteadia frequens Salfeld* a été trouvé dans l'Aube, d'après les figurations de de Lorriol, Royer et Tombeck.

Du Nord de Verdun au Nord de Chaumont, il m'est apparu que le Kimméridgien pouvait admettre partout les divisions suivantes : de haut en bas : 1° « Marnes et marno-calcaires à *Exogyra virgula* supérieurs », avec passées bitumineuses au sommet, riches en Vertébrés. (puissance 45 m environ; toutes les puissances sont prises en Lorraine centrale); 2° Montrant partout un *passage continu* à l'assise supérieure, viennent les « Calcaires blancs supérieurs » faiblement marneux (10 m environ); 3° « Marnes à *Exogyra* moyennes » (une quinzaine de mètres); 4° « Calcaires blancs inférieurs » (une douzaine de mètres), terminés partout par une surface taraudée, *portant un conglomérat* à éléments souvent glauconieux en surface. La surface érodée montre constamment des traces caractéristiques de *Rhizocorallium*, genre jamais signalé dans le Jurassique moyen et supérieur du Bassin de Paris; 5° « Marnes à *Exogyra* inférieures » (une douzaine de mètres); 6° Les « calcaires rocailleux à *Rasonia cymodoce* » (une douzaine de mètres), terminés *partout* par une surface d'érosion *portant* souvent *un conglomérat* à éléments encroûtés de glauconie.

(²) H. Joly, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 197, 39, 1938, p. 52-53.

(³) P.-L. Maubeuge, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1908.

On constate ainsi l'existence dans le Kimméridgien de l'Est du Bassin de Paris, de trois niveaux marneux et de trois niveaux calcaires. Les surfaces érodées et conglomérats, jamais encore signalés, fournissent des repères pratiques précieux. La distinction entre les deux niveaux de calcaires blancs est rendue aisée par l'existence de la surface taraudée au sommet des seuls « Calcaires blancs inférieurs ».

Les niveaux 6, représentent la zone à *R. cymodoce* et *Pictonia baylei*; 5 (?) et 4, la zone à *Pararasenia mutabilis*; 3, la zone à *Aulacostephanus yo* ?; 2 et 1, la zone à *Aulacostephanus pseudomutabilis*. Sauf *A. yo*, les espèces indices ont été trouvées chacune une fois *in situ*. Les trouvailles d'Ammonites caractéristiques sont trop peu nombreuses pour permettre actuellement de définir des limites de zones très précises. Par contre, on peut noter que si les *Aulacostephanus* existent dans ces niveaux 5 à 1, seuls les 3 et 5 livrent des *Aspidoceras* en abondance, avec de rares spécimens à la base de 1. Les calcaires blancs ont donné uniquement des *Aulacostephanus* ou *Pararasenia*. Les surfaces taraudées, par leurs extensions continues impliquent des mouvements relatifs des eaux et des lignes de rivages, et non des ravinements sous-marins; de tels mouvements ne peuvent s'expliquer que par des phases épirogéniques. Celles-ci doivent d'ailleurs coïncider avec les limites paléontologiques, chaque surface érodée marquant une limite de zone.

Quant aux deux zones d'*Aspidoceras* utilisées jusqu'ici : *A. caletanum* au sommet, *A. Lallieri* et *orthocera* à la base, elles ne semblent pas de valeur rigoureuse ni utilisables pour une échelle standard européenne.

GÉOLOGIE. — *Sur deux indices à molybdénite et scheelite en Corse occidentale.* Note (*) de MM. **Jacques Geffroy**, **Pierre Le Goff** et **Pierre Routhier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La seule occurence connue de molybdénite en Corse était celle que A. Lacroix mentionne « dans un filon de quartz, entre Calvi et Argentella » (*Minéralogie de la France et de ses colonies*, t. II, p. 464). Nous avons trouvé ce minéral en deux points nouveaux voisins de la côte ouest : à *l'Ile-Rousse* et à *Prunelli* (à 10 km environ au Nord-Est de Cargèse). Dans les deux cas, la molybdénite s'associe à la *scheelite*, qui n'avait jamais encore été signalée en Corse.

A l'*Ile-Rousse*, un premier indice se situe à 1 km au Sud-Ouest du port, en bordure de la route qui longe la base Est de la colline du Sémaphore. Une veinule quartzeuse de 1 cm recoupe le granite porphyroïde. Une des

---

(*) Séance du 24 janvier 1955.

épontes est contiguë à une petite enclave mélanocrate à andésine, orthose et biotite abondante, avec sphère et apatite. Au contact du filonnet, cette roche se charge de quartz, d'épidote et de chlorite. Celle-ci, très pléochroïque, épigénise la biotite. Mais elle existe aussi en agrégats palmés, associés aux minerais du filonnet. Ceux-ci se concentrent au voisinage de l'enclave. Il s'agit de *molybdénite* et de *scheelite*, dont les éléments atteignant 1 cm, se moulent ou se pénètrent mutuellement dans le quartz. En section polie, on observe de plus des plages minuscules de *chalcopyrite*, à bordure de covellite.

Des filonnets analogues existent dans la tranchée du chemin de fer, à l'Ouest de la gare de l'Ile-Rousse. Il n'y a pas ici d'enclave mélanocrate au contact des minerais.

Tous ces indices de l'Ile-Rousse constituent des « *gites de transition* », pneumatolytiques à catathermaux. L'association scheelite-chlorite est significative à cet égard.

A *Prunelli*, les deux minéraux sont des constituants accessoires d'un gîte cupro-zincifère qui a donné lieu à des travaux de recherche sur la rive droite du Lomberlaccio, à 5 km en amont de Revinda. Une des fouilles a exploré un amas minéralisé, dont la puissance atteint 1,50 m. Allongé suivant une direction est-ouest, observable sur 15 m environ, il semble limité dans les deux sens par deux plans tectoniques orientés nord-sud avec pendange de 45° ouest environ.

Il n'y a pas d'éponte nette. Dans l'axe de l'amas, dominent des minerais, parfois quartzeux, criblés de grenat rose, avec sulfures massifs (pyrite, chalcopyrite et blende dominantes). Ces minerais passent au granite normal par une zone où les sulfures se raréfient et où la magnétite est visible. Les phénocristaux de feldspath, souvent jointifs, sont transformés en *amazonite*. Bref, la minéralisation semble s'être installée surtout par métasomatose. En groupant et en interprétant les observations en lame mince et en section polie, on peut distinguer :

A. *Les roches remplacées.* — Il s'agit le plus souvent de granite porphyroïde à orthose, quartz et biotite. Mais une lame de la « zone de passage » montre des éléments résiduels de plagioclase (indéterminable) et de hornblende. Il y avait probablement là une enclave mélanocrate. Tous ces matériaux sont corrodés au contact des minerais ou du quartz associé. Les feldspaths, séricitisés, sont recoupés par des veinules d'épidote. L'amphibole, la biotite, sont chloritisées.

B. *La minéralisation et ses satellites.* — En voici les constituants, dans leur ordre apparent de succession : *Spinelle vert* (hercynite ou pléonaste), *spessartite* (1), *magnétite*, *scheelite et molybdénite*, *chlorite*, très abondante,

(1) Déterminée optiquement par G. Branche.

blende, *marmatite* à émulsion de chalcopyrite, *chalcopyrite* à « croix de blende », *galène*. Il y a un peu d'*hématite* et de *fluorine*. La première semble précoce, la seconde tardive.

La *molybdénite*, abondante, apparaît partout : dans les minerais massifs de l'axe, dans la zone de passage, en placages de grandes lames dans les fissures du granite à amazonite. La *scheelite*, en éléments de 1 mm au plus, n'a été vue que dans la zone de passage, en relation avec les vestiges mélanocrates signalés plus haut.

L'association scheelite-grenat pourrait évoquer, pour le gîte de Prunelli, un type pyrométasomatique. Mais ce grenat (spessartite et non grossulaire) accuse plutôt des caractères pegmatitiques, de lignée granitique. Avec le spinelle vert, il est lié, sans cataclase, aux minerais, et à leur gangue chlorito-quartzeuse. Il s'agit encore d'un « *gîte de transition* », mais dont le type thermique très élevé domine le tableau.

Conclusions. — Les deux indices, de l'Ile-Rousse et de Prunelli, n'ont peut-être aucun intérêt pratique. Mais ils contribuent à donner une idée plus précise de la métallogénie du grand batholithe hercynien corse. Entre le Cap Corse et le Golfe de Sagone, deux catégories de gîtes de haute température recoupent les granites ou les schistes métamorphiques :

1° *Gîtes catathermaux à mispickel*, avec souvent chalcopyrite, blende et galène : filons de *Lozari*, de *Bocca Bassa*, de *Serriera* (que nous avons repéré en 1954 dans le placage schisteux, immédiatement au Sud de l'agglomération).

2° « *Gîtes de transition* », parfois cuivreux, à *molybdénite, scheelite et chlorite*, avec peut-être localisations « topominérales » sur d'anciennes enclaves mélanocrates. Ces racines intragranitiques de « gîtes de coupoles » laissent supposer que le niveau d'érosion s'éloigne peu du toit du batholite, dont la côte actuelle suit peut-être partiellement le contour.

Sur le même niveau d'érosion se surimposent dans le granite des filons de type *méso ou épithermal* (filon plombeux à gangue fluo-barytique de Monticello). Ils semblent liés à des centres d'émission profonds et tardifs (²).
Une étude pétrographique et tectonique de la région, actuellement en cours, permettra peut-être de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

(²) Le gîte plombeux d'Argentella, encaissé lui aussi dans le granite, est très différent : la paragenèse comprend pyrite, galène très argentifère, blende noire à émulsion de chalcopyrite, dans une gangue chloriteuse. Le type est au moins *mésothermal*. Nous rattachons ce gîte, comme les types de haute température définis plus haut, à une métallogénie précoce, liée à l'évolution des parties hautes du batholite.

MÉTÉOROLOGIE. — *L'angle du vent et des isobares dans les basses couches de l'atmosphère.* Note de M[lle] **Maud Bayardelle** et M. **Jean Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

L'angle du vent et des isobares dans les anticyclones océaniques est en moyenne d'environ 4° au point 44°N, 41°W, et 12° au point 35°N, 48°W. Il dépend notablement de la direction du vent ; les auteurs émettent l'hypothèse que cette influence est due à l'orientation des courants océaniques.

La mesure de l'angle du vent et des isobares ne peut se faire facilement dans les régions océaniques où les observations sont peu nombreuses, par suite de l'imprécision locale qui règne sur le champ de pression. Mais comme la direction du vent dans l'atmosphère libre varie linéairement avec l'altitude, il est possible, par une simple extrapolation, de déterminer la direction qu'aurait le vent géostrophique au niveau de la surface si les effets du frottement n'existaient pas ; c'est-à-dire la direction des isobares.

Cette méthode, déjà utilisée par l'un de nous [1] pour la mesure de l'altitude de la base de l'atmosphère libre, a été appliquée aux sondages de vent effectués par deux navires météorologiques stationnaires de l'Atlantique Nord appelés respectivement point D (44°N, 41°W) et point E (35°N, 48°W), en vue de déterminer l'angle du vent et des isobares dans les situations anticycloniques.

Après avoir éliminé toutes les situations où la proximité d'une surface frontale rendait impossible l'application des équations du vent géostrophique, et d'autre part tous les cas où la vitesse du vent en surface était inférieure à 3 m/s, pour lesquels l'imprécision de mesures de direction peut être notable, nous avons retenu 117 séries de mesures pour le point E et 58 pour le point D.

Pour chaque sondage nous avons calculé à chaque niveau z les composantes de la vitesse du vent (u, dans la direction tangente à un parallèle et dirigée vers l'Est, et v, dans la direction tangente à un méridien et dirigée vers le Nord). La valeur moyenne de ces composantes figure dans le tableau suivant.

	Point D.		Point E.	
z (m).	u_m (m/s).	v_m (m/s).	u_m (m/s).	v_m (m/s).
0	6,35	3,45	1,90	3,45
305	8,15	3,60	2,55	3,30
610	9,30	3,65	3,05	3,05
1 220	10,50	3,40	3,70	2,95
1 830	–	–	4,20	2,75

(1) J. Roulleau, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 813 et 235, 1952, p. 664.

Nous avons vérifié, à l'aide des valeurs moyennes des gradients thermiques horizontaux, que l'équation du vent thermique est très convenablement vérifiée à partir de 600 m pour le point D et de 1200 m pour le point E. La direction, définie par arc tg v_m/u_m varie bien linéairement avec l'altitude, et on trouve que l'angle α_0 du vent et des isobares déterminé par la méthode indiquée ci-dessus a pour valeur

$$\text{Point D :}\quad \alpha_0 = 4^\circ \pm 1^\circ{,}5;$$
$$\text{Point E :}\quad \alpha_0 = 12^\circ \pm 1^\circ.$$

Il a été possible de séparer les cas correspondant aux directions les plus fréquentes comprises dans les secteurs 150°-210° et 240°-300°, les angles étant comptés à partir du Nord en tournant vers l'Est.

On constate des différences très notables dans la valeur de α_0 suivant la direction du vent.

			α_0
Point D :	Direction moyenne,	210°.......	14° ± 3°
	»	270°.......	4° ± 3°
Point E :	»	200°.......	12° ± 2°
	»	275°.......	5° ± 2°

On peut expliquer cette influence en admettant que le frottement de l'air sur la surface des mers est minimum quand le vent et le courant sont parallèles. La direction moyenne des courants océaniques est voisine de 260° pour le point D, et de 300° pour le point E. Cependant les valeurs instantanées de la direction des courants étant très mal connues, il ne nous a pas été possible de comparer α_0 aux courants océaniques moyens établis par situations anticycloniques, et cette explication ne peut être considérée que comme hypothétique.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Modifications de la réfraction astronomique par les facteurs météorologiques*. Note de MM. **Paul Queney** et **Louis Arbey**, présentée par M. André Danjon.

La réfraction astronomique est calculée en faisant l'hypothèse que les surfaces d'égal indice sont horizontales, d'où il résulte en particulier qu'elle ne comporte pratiquement pas de variation d'azimut. Cependant il n'est pas douteux que les divers mouvements ou perturbations de l'atmosphère peuvent produire une inclinaison notable de ces surfaces, que l'on peut déterminer assez exactement aujourd'hui à partir des données météorologiques, et par suite il est intéressant d'en déduire la modification qui en résulte pour la réfraction, modification que nous appellerons « réfraction additionnelle ».

L'assimilation de cette dernière à une perturbation permet de la calculer facilement en partant de l'équation vectorielle suivante déduite directement des lois ordinaires de la réfraction, et qui constitue une équation intrinsèque des

rayons lumineux monochromatiques :

$$(1) \qquad \frac{d}{ds}\left(n\vec{K}\right) = \vec{\nabla}n,$$

où s désigne une abscisse curviligne du point courant M sur le rayon, $\vec{K}$ le vecteur unitaire tangent au rayon en M dans le sens des s croissants, n la valeur de l'indice et $\vec{\nabla}n$ celle de son vecteur gradient au même point. Nous désignerons en outre par O le point où le rayon atteint le sol, et par n_0 et $\vec{K}_0$ les valeurs correspondantes de n et $\vec{K}$. Par intégration de (1) le long du rayon entre O et la limite supérieure de l'atmosphère, où $n = 1$, on obtient d'abord une formule donnant la variation $\Delta\vec{K}$ de $\vec{K}$ entre ces deux niveaux, c'est-à-dire la réfraction totale du rayon. La méthode des perturbations conduit à poser ensuite $\Delta\vec{K} = \Delta\vec{K}' + \vec{k}$, où $\Delta\vec{K}'$ représente la réfraction astronomique, correspondant à l'hypothèse où le gradient horizontal $\overrightarrow{\nabla_H n}$ est nul, et l'on en déduit ainsi que $\vec{k}$, représentant la réfraction additionnelle sous forme vectorielle, a une projection horizontale donnée pratiquement par la formule très simple

$$(2) \qquad \vec{k}_H = \frac{\vec{r}}{\cos z_0},$$

avec

$$(3) \qquad \vec{r} = \int_0^{h_1} \overrightarrow{\nabla_H n}\, dh \qquad \text{(intégration le long du rayon)},$$

où h désigne l'altitude au-dessus de O, h_1 l'épaisseur de l'atmosphère, et z_0 la distance zénithale du rayon en O. Donc tout se ramène au calcul de $\vec{r}$, et comme ce vecteur horizontal peut avoir une orientation quelconque on voit que *la réfraction additionnelle comporte en général une correction d'azimut* δa *du même ordre de grandeur que la correction de distance zénithale* δz, leurs valeurs en radians étant données par les formules suivantes déduites de (2) :

$$(4) \qquad \delta z = r\,\frac{\cos(\theta - a_0)}{\cos^2 z_0};$$

$$(5) \qquad \delta a = r\,\frac{\sin(\theta - a_0)}{\sin z_0 \cos z_0},$$

où r est la grandeur du vecteur $\vec{r}$, θ son azimut, et a_0 l'azimut du rayon lumineux au point O.

Ces formules nous ont montré que r pouvait atteindre $0'',4$, et que la contribution due aux perturbations locales de température ou d'humidité ayant leur siège près du sol était probablement prépondérante en général.

Dans le cas où ce sont des facteurs d'assez grande échelle qui prédominent,

la réfraction additionnelle possède d'ailleurs une propriété remarquable que l'on déduit immédiatement des formules (2) et (3) : en effet dans ce cas $\vec{r}$ est pratiquement indépendant de la direction du rayon lumineux (sauf si celui-ci est très voisin de l'horizon), donc $\vec{k}_H$ est indépendant de l'azimut a_0. En conséquence dans toute série d'observations faites à z_0 constant (observations des hauteurs égales) la réfraction additionnelle se traduit sur la sphère céleste par un simple décalage uniforme correspondant à un déplacement du zénith dans la direction $\vec{r}$, et la valeur en radians de ce déplacement est $r/\cos^2 z_0$. D'autre part la formule (5) indique que dans les observations méridiennes il y a une « réfraction latérale » variant en raison inverse de sin $(2z_0)$ (donc minimum pour $z_0 = 45°$), sauf dans le cas particulier où le vecteur $\vec{r}$ est parallèle au méridien.

Or, ces divers résultats, y compris l'ordre de grandeur des écarts, semblent pouvoir rendre compte de certaines anomalies constatées à l'Observatoire de Paris.

En conclusion, il paraît indispensable de tenir compte de la réfraction additionnelle dans toutes les mesures de grande précision, si l'on veut pouvoir en tirer des résultats ayant une signification physique certaine.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur une influence lunaire relative à l'ionisation maximum de la couche ionosphérique E.* Note (*) de M. **Ewald Harnischmacher**, présentée par M. Jean Cabannes.

Après avoir dissocié l'influence saisonnière et l'activité solaire ainsi que l'équation du temps on obtient une influence lunaire de 1 % centrée sur la pleine lune.

Une composante lunaire a été mise en évidence pour un certain nombre de caractéristiques de l'ionosphère, par exemple la hauteur de la couche E (1), celle du centre de la couche F_2 (2) et l'ionisation maximum de la même couche (3). Nous avons pu mettre en évidence cette influence également pour l'ionisation maximum de la couche E.

Celle-ci est mesurée par la fréquence critique f_0E. Nous avons pu montrer (4) avec Waldmeier (5) que f_0E n'obéit pas à la loi théorique

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(1) E. V. Appleton et K. Weekes, *Nature*, 142, 1938, p. 71.

(2) R. Eyfrig, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 736.

(3) O. Burkard, *Journ. Géophys. Res.*, 53, 1948. p. 273.

(4) *Deutsche Luftfahrtforschung*, U. M., 827, 1944.

(5) *Helv. Phys. Acta*, 17, 1944, p. 168.

$\cos^{1/4}\chi$ (χ la distance zénithale du Soleil). Nous avons trouvé

$$f_0 E = K \cos^n \chi,$$

où K et n dépendent de la latitude ainsi que du cycle solaire. Les expressions empiriques que nous avons indiquées antérieurement ([6]) ont été confirmées entre temps par les mesures postérieures à 1944 obtenues par les stations suivantes : Huancayo, Watheroo, Great Baddow-Slough, Kochel-Fribourg, Dakar, Nha-Trang et Djibouti.

Notre méthode consiste à chercher d'abord le centre de symétrie de la courbe représentant la variation médiane journalière d'un mois ; il peut être obtenu à 2 ou 3 mn près. Cette valeur correspond à midi vrai, le décalage par rapport à midi moyen est donné par l'équation du temps. La variation saisonnière du décalage doit donc correspondre à la variation de l'équation du temps. Une station donnant des résultats aberrants ne peut pas être utilisée. Il existe encore un décalage constant qui est dû à la différence entre l'heure d'observation et l'instant où l'ionosonde passe par la fréquence critique f_0E. A l'aide des valeurs publiées de f_0E nous avons pu mettre en évidence des changements relatifs aux observations de quelques stations, résultats confirmés par la suite. La symétrie de la variation journalière est donc un élément très précieux pour le contrôle des stations ionosphériques.

Les valeurs de K et de n sont obtenues graphiquement à l'aide des valeurs de χ inférieures à 70°. L'influence de l'équation du temps est éliminée de nos résultats.

Il existe une petite influence saisonnière qui est de l'ordre de 2 % pour K. L'influence de la colatitude et celle du cycle solaire sont plus importantes. Pour chaque station nous éliminons l'influence saisonnière et nous réduisons à une activité solaire moyenne.

Après avoir éliminé toutes ces influences il subsiste encore une variation de K qui est de l'ordre de $\pm$ 2 %. Cette variation irrégulière au premier abord est effectivement systématique, elle semble être fonction de la phase lunaire. Déjà par une simple classification des mois en quatre catégories suivant la phase lunaire nous obtenons à l'aide de la moyenne de quatre ans d'observation et de six stations une simple variation lunaire centrée sur la pleine Lune et dont l'amplitude est 1 %.

L'influence est nettement visible pour chacune de nos stations mais les phases semblent être variables d'une station à l'autre. Les différentes amplitudes sont indiquées sur le tableau suivant.

Une influence semblable, centrée aussi sur la pleine Lune, existe pour n

([6]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1301.

		Huancayo.	Watheroo.	Kochel.	Fribourg.	Dakar.	Slough, Gr. Baddow.
Amplitude.	K (‰)....	12	15	2	4	3	11
	n (‰)....	10	4	14	4	−10	14

La discussion générale des mesures nous montre que l'on peut négliger l'influence de la rotation solaire.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la circulation des eaux marines et des eaux phréatiques continentales dans les plages des mers à marées.* Note (*) de M. **Claude Delamare Deboutteville**, présentée par M. Louis Fage.

Nous avons étudié dans une précédente Note ([1]) la modalité des échanges hydrologiques entre la mer et le continent sous les plages méditerranéennes. Ces conditions, relativement simples, ne s'observent plus dans les mers à marées, le problème étant fortement compliqué du fait du déplacement continuel du niveau de la mer.

Nos observations ont été effectuées dans le Golfe de Gascogne, depuis Saint-Jean-de-Luz jusqu'à la pointe de Grave, en collaboration avec Sebastian A. Gerlach. Les faits que nous allons exposer recoupent parfaitement les observations effectuées par ce dernier auteur sur les côtes frisonnes allemandes ([2]) dans une mer à marées faibles.

La coupe d'une plage peut se schématiser ainsi : les dunes descendent sur la plage haute par un talus abrupt, puis la pente devient relativement douce pour s'incurver légèrement un peu au-dessous du niveau supérieur des hautes mers moyennes de vives-eaux, déterminant ainsi un sillon plus ou moins profond, plus ou moins régulièrement interrompu selon la direction des houles dominantes, sillon que l'on appelle la bâche littorale (*baïne* dans les Landes, *Hochwanne* des allemands); au-delà de ce sillon la plage descend progressivement jusqu'à la limite de l'estran pour aborder le plateau horizontal, plus ou moins vaste, qui ne découvre qu'au-delà des basses mers moyennes de mortes-eaux.

Nous faisons abstraction ici de toutes les biocénoses, plus ou moins importantes, certaines fort intéressantes, qui peuplent les diverses bandes de la plage haute : *sables à Haustorius*, *sables à Bledius*, *sables à Cyanophycées*, *sables à bactéries rouges*, etc., la plupart de ces milieux étant humides (eau pendulaire ou capillaire) mais non parcourus par de l'eau libre.

Du point de vue des eaux souterraines, qui nous intéressent seules ici, le débit des eaux phréatiques continentales sera essentiellement variable.

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 460.

([2]) S. A Gerlach, *Z. Morph. u. Ökol. Tiere*, 41, 1953, p. 411-512.

Si la marge continentale est soutenue par des bancs de sols fossiles ou d'alios, la discontinuité produira un ruissellement sur la plage haute. Le niveau des eaux phréatiques douces sous la plage haute sera essentiellement fonction des caractéristiques du sable et des sédiments conjoints, d'où découle directement le pouvoir filtrant de la plage. Le niveau interne de la plage sera donc situé plus ou moins haut, d'une plage à l'autre, par rapport au niveau moyen des basses mers de mortes-eaux. En général, il se rapprochera cependant plus ou moins de ce dernier, que nous choisissons donc comme repère morphologique.

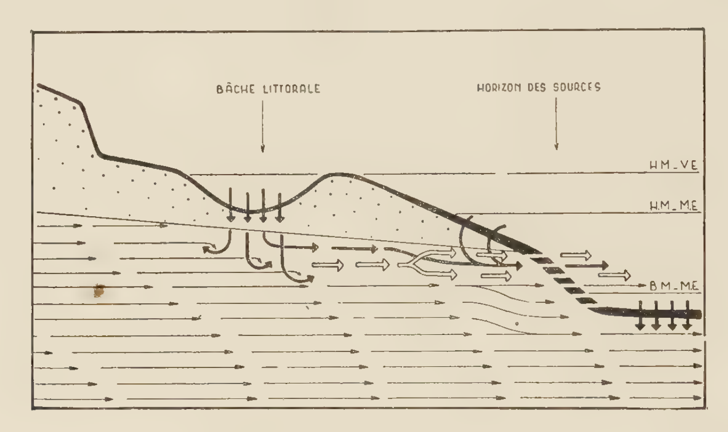


Fig. 1. — Circulation de l'eau dans la plage d'une mer à marées. Les flèches noires épaisses schématisent les eaux marines, les flèches noires minces étant réservées aux eaux phréatiques douces et les flèches creuses aux eaux souterraines littorales de mélange.

A marée haute, l'eau de mer descend au travers du sable pour se mélanger aux eaux d'origine continentale, les deux bandes d'alimentation maximale étant, d'une part la bande de plage comprise entre les basses mers de mortes-eaux et les hautes mers de mortes-eaux puisqu'elle est ennoyée d'une façon plus constante, d'autre part les vastes cuvettes situées dans la bâche littorale, puisque l'eau y reste emmagasinée à marée descendante.

Atteignant le niveau d'eau interne, il semble que les diverses eaux ne se mélangent que très imparfaitement, gardant une relative autonomie ainsi qu'on peut l'observer dans la mer elle-même. Prises par le courant des eaux phréatiques, elles se mélangent plus ou moins tangentiellement pour aller percoler, en partie tout au moins, au voisinage de la ligne de rebroussement de la plage basse, formant ce que nous appelons l'*horizon des sources* (*Quellhorizont* des Allemands).

Une grande partie des eaux souterraines ne prend pas ce chemin et doit aller percoler fort loin de là, aux niveaux du prisme littoral situés sous la ligne des plus basses mers de vives-eaux, zone encore inexplorée de ce point de vue.

Du point de vue biologique, il résulte des considérations précédentes

que la faune typiquement souterraine littorale, dont nous avons démontré par ailleurs qu'elle a besoin, écologiquement et historiquement, d'un large gradient des divers facteurs [3], ne se trouve qu'au voisinage de l'équivalent de la zone de mélange d'une mer sans marées. On peut donc la trouver soit en creusant au niveau de la bâche littorale, zone où l'on atteint plus facilement le niveau interne, soit en effectuant des prélèvements au niveau de l'horizon des sources. Dans ce dernier milieu cependant sa présence sera largement occultée par la présence de très nombreuses formes benthiques spécialisées, faisant de ce niveau un équivalent partiel de la zone aux Otoplanides des mers à faibles marées ou sans marées. Dans ces deux positions limites, et selon les modalités que nous venons de décrire, nous avons toujours trouvé le Mystacocaride *Derochelocaris Remanei biscayensis* Delamare, excellent indicateur des eaux souterraines d'ambiance marine.

Plus bas il semble que l'on ne puisse pas trouver la faune souterraine littorale avant d'atteindre la limite extrême de la zone intercotidale. La présence quasiment généralisée d'un horizon sapropélien faible, sur les bancs de sable découverts à marée basse, est probablement responsable de cette absence.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation d'organes par le tissu cambial d'*Ulmus campestris *L. et de* Betula verrucosa *Gaertn. cultivés* in vitro. Note de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Philibert Guinier.

1. *Ulmus campestris L.* — La formation de bourgeons par le tissu cambial d'*U. campestris* cultivé *in vitro* avait été observée pour la première fois par R. J. Gautheret [1]. Dans des travaux plus récents [2], j'avais étudié l'influence de la saison de prélèvement ainsi que l'action du méso-inositol et de l'adénine sur ce phénomène. Toutefois ces recherches portaient exclusivement sur le premier isolement. Il est à noter que ces explantats ne forment jamais de racines.

Dans une nouvelle série d'expériences j'ai pu parvenir à repiquer le tissu de cette essence. La souche ainsi isolée a déjà été repiquée sept fois. Le milieu utilisé pour l'entretien de cette souche a la composition suivante : Knop dilué de moitié, solution de Berthelot, modifiée suivant Gautheret, 10 gouttes par litre; glucose 2% ou saccharose 3% ; aneurine 10^{-6}, pantothénate de calcium 5.10^{-7}, biotine 10^{-7}, méso-inositol 10^{-4}, acide α-naph-

---

(3) *Vie et Milieu*, 4, 1953, n° 3, p. 321-380.

(1) *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 632.

(2) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 529 et **233**, 1951, p. 815.

tyl-acétique 10^{-6}. L'acide indol-β-acétique, même à 10^{-5}, ne permet pas le développement de ce tissu.

La structure du tissu est très particulière. Il est formé de nodules disjoints de 2 mm de diamètre environ. La partie centrale de chaque nodule est formée d'un parenchyme cohérent, à cellules isodiamétriques. La zone périphérique est formée de cellules géantes disjointes de forme variable, souvent allantoïde. Tous ces nodules n'adhèrent entre eux que grâce à la présence d'un mucilage et l'ensemble a la consistance d'une bouillie. Pour repiquer ce tissu, il suffit d'en prélever de petites masses au moyen d'une anse de platine.

Au premier repiquage, il apparaît de nombreuses racines. Jusqu'au troisième repiquage, les racines se forment en abondance, puis, aux repiquages suivants, elles se raréfient et n'apparaissent plus que sporadiquement à partir du cinquième repiquage. Par contre, aucun bourgeon n'est apparu, même sur des milieux contenant de l'adénine.

2. *Betula verrucosa* Gaertn. — Ce tissu se repique aisément à partir des cals formés par les explantats prélevés sur l'arbre en mai-juin (méthode de Gautheret). Ces explantats ne forment pas de racines.

La souche isolée a été repiquée trois fois sur le même milieu que celui indiqué ci-dessus pour l'Orme. La croissance du tissu de Bouleau est très vigoureuse, plus rapide que celle du tissu de Châtaignier [5]. Il se présente sous forme de masses mamelonnées blanches ou légèrement ambrées, de consistance assez ferme. A l'examen anatomique on y distingue aisément des éléments rectilignes de zones génératrices, mais il ne se forme que de très rares cellules lignifiées. Au premier repiquage la moitié environ des cultures produisent des racines. Cette propriété semble se maintenir inchangée lors des repiquages suivants.

Dans ces deux exemples on constate donc que des tissus qui ne forment pas de racines lors de leur prélèvement sont capables d'en émettre après repiquage. Par contre, le tissu d'Orme perd dès le premier repiquage la faculté de former des bourgeons.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude cytologique du point végétatif de* Pinus maritima. Note (*) de Mme **Arlette Guerindon**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'apex des plantules de *Pinus maritima* dans lequel nous avons déjà pu mettre en évidence un anneau initial [1], se présente dès le début de

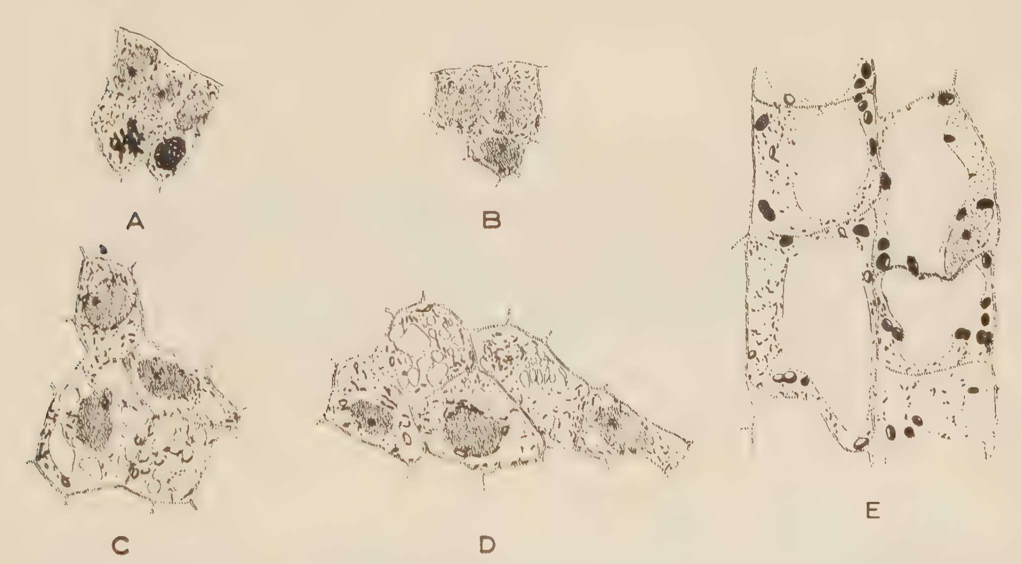
(5) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1080.

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) A. Guerindon, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1526.

la germination sous la forme d'un dôme convexe. Comme divers auteurs l'ont observé chez d'autres Gymnospermes, l'assise superficielle peut être le siège à la fois de mitoses anticlines et périclines. Elle participe d'une manière active à l'édification des organes foliaires et ne peut être assimilée, comme chez les Dicotylédones, à une assise épidermique qui se modèle sur le nouvel organe en voie de formation. On ne peut non plus penser que l'initiation foliaire est essentiellement « épidermique » comme chez *Triticum vulgare* (²) car la deuxième assise participe également à cette initiation.

Nous avons effectué une étude cytologique des différentes régions de l'apex de plantules de 100 mm de longueur, dans le but de préciser l'activité de ces divers territoires en même temps que leur répartition. Chez ces plantules, la topographie du point végétatif se présente de la manière suivante : une partie apicale, peu saillante et sans prolifération surmonte une zone annulaire organogène et une région centrale d'accumulation de tanins ; au-dessous de cette dernière est situé le méristème médullaire. Dans ces divers territoires, l'état des noyaux, celui du chondriome et l'aspect du vacuome ont été observés (*fig.* 1).



Cellules des différents territoires d'un apex de plantule de Pin maritime. (Coupes longitudinales, Regaud, Hématoxyline, de 2 µ d'épaisseur) : A, cellules d'un initium foliaire ; B, cellules apicales ; C, cellules de la région de passage au méristème médullaire ; D, côte à côte, cellules du type précédent et cellules procambiales (les deux cellules de droite) ; E, cellules du méristème médullaire.

Dans les cellules isodiamétriques des régions méristématiques primaires telles que l'anneau initial (*fig.* 1, A) et l'extrémité même du dôme apical (B), le chondriome se présente sous la forme de granules et de fins bâtonnets

---

(²) R. Buvat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1989.

dispersés autour d'un noyau volumineux renfermant un ou plusieurs nucléoles. Les vacuoles sont rares et petites, un peu arrondies. L'activité des noyaux différencie ces deux régions : alors que de nombreuses figures de mitoses s'observent dans l'anneau initial, les noyaux sont au repos dans la région apicale. La rareté des inclusions osmioréductrices dans la région de l'anneau initial, qui traduit son importante activité physiologique, nous avait déjà permis également de séparer cette zone de la partie apicale où les inclusions sont plus denses ([3]).

La région axiale forme le passage au méristème médullaire et présente des cellules plus différenciées que les précédentes (C) : elles sont plus grandes, leur noyau conservant plus ou moins une forme arrondie. Les mitoses y sont rares. Les vacuoles, assez nombreuses, contiennent des tanins. On observe quelques rares mitochondries isolées, plus souvent groupées en chaînettes, des chondriocontes plus épais et parfois des chondriosomes vésiculisés. Des plastes commencent à se différencier.

Au-dessous de cette dernière région se trouve le méristème médullaire (E). Les cellules y sont un peu allongées et possèdent une grande vacuole centrale. Le cytoplasme pariétal renferme un noyau allongé, des mitochondries isolées (grains fins et bâtonnets très courts) et des plastes bien différenciés dont certains sont déjà chlorophylliens.

Tout autour du méristème médullaire, dans les segments foliaires, certaines cellules constituant l'origine des cordons proconducteurs, présentent des caractères cytologiques proches de ceux des cellules méristématiques primaires (D). En effet, bien qu'elles soient allongées dans le sens du futur cordon et qu'elles possèdent des vacuoles assez nombreuses, le chondriome se présente dans ces cellules sous la forme de mitochondries granuleuses et de bâtonnets; les plastes n'y sont pas reconnaissables (début d'évolution vers l'état méristématique secondaire).

En résumé, le point végétatif des plantules de Pin maritime ne nous paraît donc pas susceptible d'être interprété en termes de tunica et de corpus. Ces termes, utiles d'ailleurs pour une description histologique, ne définissent pas la fonction de ces différentes zones, alors que celle-ci au contraire se dégage d'une étude cytologique précise. Si nous comparons les diverses régions que nous venons de décrire avec celles que d'autres auteurs ont observées aussi bien chez des Angiospermes que chez des Gymnospermes et même récemment chez *Equisetum* ([4]), nous pouvons conclure à l'existence d'un schéma fonctionnel réalisé dans les apex de végétaux très divers, avec des variations dues, semble-t-il, à leur degré d'évolution.

([3]) R. David, S. Boudon et A. Guerindon, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 718.
([4]) R. Buvat et O. Liard, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 88.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la présence d'axonostes libres chez les* Pleuronectiformes *de la famille des* Cynoglossidæ. Note de M. **Paul Chabanaud**, présentée par M. Louis Fage.

Par axonoste libre, j'entends tout axonoste (1) qui, ne supportant ni baséoste (1), ni lépidotriche, précède immédiatement, chez quantité de Téléostéens symétriques, la série de rayons complets dont se compose la notoptérygie. *Perca fluviatilis* ne possède qu'un seul axonoste libre (2); *Roccus lineatus* en compte 3 (3); *Sardina pilchardus*, 10; *Salmo irideus*, de 14 à 18 (4). Tous ces axonostes libres sont placés en arrière du crâne et, par conséquent, épirhachidiens.

Or la présence d'axonostes libres n'a encore jamais été signalée dans l'ordre des *Pleuronectiformes* (5), bien que ces éléments du squelette notoptérygien existent de façon constante chez les *Soleoidei* de la famille des *Cynoglossidæ*. Ce sous-ordre des *Soleoidei* (le mieux individualisé de tous ceux qu'il est possible de définir parmi les *Pleuronectiformes*) se compose de trois familles : deux sont dextres, les *Achiridæ* et les *Soleidæ*, et la 3e, sénestre, les *Cynoglossidæ* ne comprenant elles-mêmes que trois genres : *Paraplagusia*, *Cynoglossus* et *Symphurus*.



Symphurus nigrescens Rafinesque. — Radiographie.

Chez les *Cynoglossus* et les *Paraplagusia*, le neurocrâne est normal; les arcs hémaux abdominaux sont fermés par un pont apophysaire,

(1) Cope, *Amer. Natur.*, 24, 1890, p. 414, *fig.* 6.

(2) Cuvier *in* Cuvier et Valenciennes, *Poissons*, 1, 1828, p. 363, *os interépineux*, pl. 1, n° 76.

(3) Starks, *Proc. Washington Acad. Sc.*, 3, 1901, p. 525, n° 75, *interneural spines*, pl. 65.

(4) Je dois ces deux dernières données à M. Yves François.

(5) Nomenclature de Berg, *Trav. Inst. Zool. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 5, n° 2, 1940, p. 335 et 492.

traversant le rein [6]; le clithrum est pourvu d'une puissante apophyse coracoïdienne [7]; de même que dans les deux familles dextres, la notoptérygie compte un certain nombre de rayons complets, dont l'axonoste s'attache au supra-occipital. Le 1[er] de ces axonostes, énormément développé et unciforme, supporte lui-même plusieurs rayons complets, fonction qui lui a valu (chez les *Soleidæ*, où sa présence est constante) la dénomination d'érisme [8]. Il existe au surplus un axonoste libre, intensément modifié [9], qui, précédant l'érisme, s'articule avec les frontaux.

Il en va tout autrement pour les *Symphurus*. Chez eux, le neurocrâne est affecté de deux caractères indubitablement néoténiques : la proéminence, souvent très accusée, des capsules otiques et la déficience totale de la voûte du cavum cerebri, voûte dont la place est occupée par une énorme fontanelle [10]; tous les arcs hémaux abdominaux sont fermés par coossification distale des hémitoxes et s'interposent entre le rein et la chaîne des centra; le clithrum est dépourvu de tout rudiment d'apophyse coracoïdienne [11]; quant à la nageoire dorsale, bien que son 1[er] lépidotriche soit constamment placé plus ou moins exactement au-dessus de l'œil migrateur, l'axonoste de ce 1[er] rayon (lui aussi, un érisme) s'insère, à première vue, entre le neurocrâne et l'arc neural de la 2[e] vertèbre, mais, en réalité, immédiatement en arrière du neurocrâne, car la neuracanthe de la 1[re] vertèbre est courte et s'applique contre la face occipitale du cavum. Cet érisme est précédé de deux axonostes libres, le postérieur s'attachant au supra-occipital et l'antérieur, à un long processus rétrorse du pleurethmoïde nadiral [12]. L'érisme, largement arqué à concavité ventrale, est couché longitudinalement; il en est de même pour les deux axonostes libres, mais ils sont rectilignes ou légèrement arqués à concavité dorsale. Chez les *Cynoglossidæ*, les axonostes libres sont toujours épicraniens.

Que, seule de toutes les familles dyssymétriques, celle des *Cynoglossidæ*, la plus hautement spécialisée à d'autres égards, ait conservé une catégorie d'éléments anatomiques d'exemple fréquent chez les Téléostéens symé-

---

(6) CHABANAUD, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1021, *fig.*

(7) ID., *Bull. Mus. Nat. Hist. nat.*, (2), 12, 1940, p. 187, *fig.* 4 et 5.

(8) ID., *Bull. Inst. Océan.*, 555, 1930, p. 4, *fig.* 1, *er*; WU, *Thèses de Paris*, 268, 1932, p. 21, *fig.* 6 *A*, *er*.

(9) WU, *loc. cit.*, *lame osseuse sus-buccale.*

(10) KYLE, *Philos. Trans. R. Soc.*, B 211, *fig.* 20; CHABANAUD, *Bull. Mus. Nat. Hist. nat.*, (2), 12, 1940, p. 184, *fig.* 2 et 3.

(11) CHABANAUD, *loc. cit.* 1940, p. 189, *fig.* 6.

(12) KYLE, *loc. cit.*, *fig.* 19. L'auteur a pris l'axonoste libre postérieur (*ss*) pour une apophyse du supra-occipital et l'antérieur (*f*), pour une apophyse du frontal nadiral; CHABANAUD, *op. cit.*, 1940, p. 183, *fig.* 1, *ax* 1 et *ax* 2, *axonostes épicraniens antérieur et postérieur*.

triques, les Percoïdes en particulier, c'est un fait remarquable, qui ne plaide guère en faveur de l'homogénéité phylogénétique des *Pleuronectiformes*.

BIOLOGIE. — *Formation de cellules épithélioïdes et géantes en culture de tissus sous l'influence d'un polysaccharide extrait de bacilles tuberculeux.* Note de MM. **Jean Racadot** et **Jacques Frédéric**, présentée par M. Robert Courrier.

N. Choucroun a décrit en 1940 ([1]), ([2]), des lésions tuberculeuses typiques produites chez le Cobaye, à distance du point d'injection, par un extrait lipopolysaccharidique de bacilles tuberculeux qu'elle a appelé PMKO. Cet extrait injecté à des cobayes engendre, à très faible dose (1/500e de milligramme) des lésions pulmonaires mortelles semblables à celles provoquées par le bacille lui-même. Or, on sait que les lésions tuberculeuses renferment des cellules épithélioïdes et géantes que A. Maximow ([3]) a pu reproduire en culture de tissus en mettant en contact des bacilles tuberculeux et des fibroblastes. Ces cellules épithélioïdes et géantes ne sont pas spécifiques de l'infection tuberculeuse, d'autres circonstances peuvent les faire apparaître, en culture de tissus ([4]), ([5]), etc. aussi bien que dans l'organisme entier. Cependant, il nous a paru intéressant de rechercher si des cellules de ce type pouvaient être obtenues à partir de fibroblastes et de myoblastes cultivés *in vitro*, sous la seule influence d'un toxique extrait du bacille tuberculeux.

Matériel et technique. — Cultures en goutte pendante de fibroblastes et myoblastes d'embryons de Poulet (10e jour d'incubation) ([6]). Le PMKO ([7]), en suspension aqueuse à 1 mg/cm^3, est dilué dans du glycosol au moment de l'emploi et ajouté au milieu de culture dès l'explantation. Concentrations finales : 1/20 000e à 1/500 000e. Les cellules devant rester pendant plusieurs jours au contact de la substance, les cultures, dans la plupart des cas, ne sont pas repiquées, mais entretenues tous les deux jours (lavage, puis addition d'extrait embryonnaire et de plasma frais). Observations en contraste de phase des cultures maintenues à 38°, ou après fixation au liquide de Bensley et coloration à l'hématoxyline ferrique de Heidenhain.

Résultats. — D'une manière générale, le PMKO ne nous a pas paru avoir d'effet sur la croissance des cultures, qui reste comparable à celle des témoins; nous n'avons pas observé d'altération du chondriome ni d'anomalie de la mitose. A partir du deuxième jour après l'explantation, et à la concentration optimale de 1/80 000e, on constate que les macrophages

---

([1]) N. Choucroun, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 511.
([2]) N. Choucroun, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 749.
([3]) *Arch. mikr. Anat.*, 97, 1922, p. 283-313.
([4]) E. Barta, *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1926, p. 1182-1184.
([5]) W. H. Lewis, *Tubercle*, 8, 1926, p. 317-330.
([6]) M. Chevremont, *Arch. Biol.*, 53, 1942, p. 281-492, etc.
([7]) Le PMKO nous a été fourni par Mlle N. Choucroun (Paris).

présents dans les cultures (et qui proviennent soit de l'explant dont ils ont émigré, soit de la transformation histiocytaire de fibroblastes ou de myoblastes) (6) manifestent une nette tendance à s'étaler; ils prennent par la suite l'aspect de cellules épithélioïdes analogues à celles rencontrées normalement dans les cultures de rate. Au bout de 4 à 6 jours apparaissent de nombreuses cellules multinucléées (parfois plus de 75 noyaux) très étalées. Ces cellules ont une membrane ondulante active, sauf si leur étalement est très marqué, et fixent le rouge neutre; comme on peut le voir sur des cultures fixées et colorées, elles contiennent plusieurs centres cellulaires et l'importance de leur chondriome, formé d'éléments d'aspect normal, paraît proportionnelle au nombre de noyaux. La genèse de ces cellules est assez difficile à suivre. Différents faits suggèrent cependant qu'elles se forment par fusion de plusieurs cellules épithélioïdes, comme W. H. Lewis (8) l'avait vu pour les cellules géantes du sarcome de Walker. Plaident notamment dans ce sens la multiplicité des centres cellulaires et aussi le fait que l'on voit fréquemment un noyau (souvent accompagné d'un centre cellulaire, comme on peut le voir sur des cultures fixées et colorées) migrer de la périphérie cellulaire vers les autres noyaux groupés au centre. Dans aucun cas nous n'avons vu de mitose ou d'amitose parmi ces derniers. La transformation directe de fibroblastes ou de myoblastes en cellule épithélioïde n'a jamais été observée.

Résumé et conclusions. — Différents facteurs ont été invoqués (4), (5), etc. pour expliquer la genèse de cellules géantes dans des cultures de plusieurs types de tissus, mais, dans nos expériences, il semble bien que ce soit le PMKO qui soit responsable de leur apparition. Un lipopolysaccharide extrait de bacilles tuberculeux s'est donc montré capable, à lui seul, de déterminer la formation de cellules épithélioïdes et géantes *in vitro* à partir de macrophages de Poulet; il est permis de supposer que c'est, au moins en partie, sous l'influence des mêmes constituants chimiques du Bacille de Koch, et suivant un mécanisme analogue, que se forment les cellules géantes rencontrées *in vivo* dans les lésions tuberculeuses.

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Synthèse de l'acide thymonucléique au cours du cycle mitotique des neuroblastes et des cellules nerveuses embryonnaires d'un insecte* Clitumnus extradentatus *Br.* (Phasmidæ). Note de M. **Joseph Bergerard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le moment où se fait la synthèse d'acide thymonucléique au cours de l'interphase dépend du rythme des mitoses. Si celles-ci sont suffisamment fréquentes, il y a disparition totale de la véritable phase de repos et la synthèse se produit immédiatement après la télophase.

(8) *Amer. Rev. Tuber.*, 15, 1927, p. 616-628.

Sur la base de résultats obtenus tant par voie chimique, que par des mesures microphotométriques d'absorption dans l'ultraviolet, ou dans le visible après coloration par la méthode de Feulgen, il s'est élevé depuis quelques années une discussion sur le moment du cycle mitotique où se produit la synthèse d'acide désoxyribonucléique (ADN) conduisant à la quantité double qui caractérise la métaphase par rapport à l'anaphase ou la télophase ([1]). La plupart des auteurs admettent que la synthèse d'ADN se fait pendant l'interphase et qu'il n'y a plus de synthèse une fois la cellule entrée en mitose ([2]), ([3]). Mais le moment de cette synthèse au cours de l'interphase paraît très variable, depuis immédiatement après la télophase ([4]) jusqu'à un stade ne précédant que de peu la prophase. On peut naturellement penser qu'il s'agit là de différences inhérentes à la diversité des matériels utilisés par les différents auteurs. Mais Lison et Pasteels ont suggéré ([4]) que la rapidité du rythme mitotique pourrait intervenir. Dans le but de mettre en évidence une telle possibilité, j'ai pratiqué des mesures de teneur en ADN sur les neuroblastes et les cellules nerveuses embryonnaires d'un Phasme dont j'étudie actuellement la parthénogénèse facultative *Clitumnus extradentatus* Br. ([5]).

En effet, sur un embryon provenant d'un œuf conservé depuis la ponte de l'œuf à 27° en atmosphère humide, âgé de 10 à 11 jours, on constate que les neuroblastes se divisent suivant un rythme mitotique rapide détachant successivement des cellules nerveuses embryonnaires dont la position par rapport au neuroblaste originel nous donne l'âge relatif, à compter de la mitose du neuroblaste qui leur a donné naissance. Or, à ce stade, on constate que les cellules nerveuses ne subissent une mitose que lorsqu'elles sont repoussées en quatrième ou cinquième position par les cellules sœurs nouvellement formées par le neuroblaste. Les cellules nerveuses embryonnaires ont donc un rythme mitotique quatre à cinq fois moins rapide que celui des neuroblastes.

Les mesures ont été pratiquées sur coupes d'embryons fixés, soit à l'alcool-formol, soit à l'alcool-formol-acétique, colorées au Feulgen, suivant la technique de Lison ([6]).

Mesures portant sur les neuroblastes. — Ces mesures donnent les résultats suivants :

([1]) Bibliographie dans : A. Hughes, *The mitotic cycle* (Butterworths scientific Publications, London, 1952) et C. Vendrely, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 86, 1952, p. 1.

([2]) H. H. Swift, *Physiol. Zool.*, 23, 1950, p. 169.

([3]) P. M. B. Walker et H. B. Yates, *Proc. Roy. Soc. B*, 140, 1952, p. 274.

([4]) L. Lison et J. Pasteels, *Arch. Biol.*, 62, 1951, p. 1.

([5]) J. Bergerard, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 169.

([6]) L. Lison, *Acta Anatomica*, 10, 1950, p. 333.

		ADN.	n.
1re série.	Neuroblastes	$455,0 \pm 24,7$	12
	Spermatides témoins	$100,0 \pm 1,8$	35
2e série.	Neuroblastes	$405,7 \pm 15,0$	17
	Spermatides témoins	$100,0 \pm 2,1$	28

Les calculs ont été faits sur la base de spermatides de testicules fixés et colorés en même temps que les embryons ($s = 100$). Les chiffres indiqués pour l'ADN représentent la quantité relative sous la forme $M \pm \sigma_M$, n représente le nombre de mesures effectuées. On peut considérer les résultats comme non significativement différents de $4s$. Des mesures portant sur des anaphases et quelques rares télophases m'ont donné des résultats très voisins de $2s$. On peut donc dire que ces neuroblastes présentent une synthèse très rapide de l'ADN, immédiatement après la télophase.

Mesures portant sur les cellules nerveuses. — Ces cellules ont été numérotées suivant leur position à partir du neuroblaste d'origine, les cellules 1 étant les dernières détachées. Les résultats sont alors les suivants :

	1re série.		2e série.		3e série.	
	ADN.	n.	ADN.	n.	ADN.	n.
Neuroblastes	$455,0 \pm 24,7$	12	$405,7 \pm 15,0$	17	$400,0 \pm 16,1$	9
Cellules 1	$213,1 \pm 9,2$	24	$222,7 \pm 5,4$	21	$197,8 \pm 3,4$	14
» 2	$244,7 \pm 16,3$	17	$244,7 \pm 8,3$	16	$219,7 \pm 8,3$	11
» 3	$339,2 \pm 31,3$	11	$323,9 \pm 16,3$	15	$323,1 \pm 14,5$	14
» 4	$395,3 \pm 24,7$	11	$382,0 \pm 15,2$	17	$376,9 \pm 17,3$	10

Les deux premières séries de mesures sont celles déjà utilisées pour les neuroblastes; dans la dernière on a pris comme base de calcul la moyenne des neuroblastes ($4s = 400$). On constate ici que les cellules 1 et 2 donnent des résultats peu différents de $2s$ (niveau de l'anaphase ou de la télophase). La synthèse ne se produit que sur les cellules 3 et 4. Les mesures ne permettent pas d'affirmer avec quelle vitesse se fait cette synthèse, mais il est probable qu'elle est relativement plus lente que celle des neuroblastes. De plus, la mitose intervenant à nouveau sur la cellule 5 en moyenne, il est logique de penser qu'il existe une phase de repos précédant la prophase, au niveau $4s$, d'une durée comparable à celle des neuroblastes où elle recouvre toute l'interphase.

Il existerait donc au cours de l'interphase mitotique trois périodes différentes : repos précédant la synthèse, période de synthèse, repos précédant la prophase. La première période de repos constitue d'ailleurs le stade de repos normal des cellules puisque la majorité des cellules de l'adulte sont à ce stade. Citons, comme point de comparaison, des mesures effectuées

sur les cellules nerveuses d'un ganglion thoracique d'un mâle adulte qui ont donné les résultats suivants : ADN = 209,7 ± 4,7; n = 59, les spermatides témoins donnant : ADN = 100,0 ± 2,1; n = 47. L'augmentation du rythme des mitoses produit donc bien une disparition de la période de repos précédant la synthèse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Estérification du cholestérol sérique et associations lipido-protéidiques.* Note de MM. **Francis Tayeau** et **Robert Nivet**, transmise par M. Henri Devaux.

W. Sperry ([1]) a noté que si l'on place à l'étuve à 37° et pendant trois jours du sérum sanguin, le taux du cholestérol libre diminue au profit du cholestérol estérifié; si le sérum a été préalablement chauffé à 56° pendant une heure, le phénomène ne se produit plus. Sperry conclut qu'il existe, dans le sérum sanguin, un enzyme, la *cholestérolestérase*, qui possède la propriété de catalyser l'estérification du cholestérol. W. Sperry et V. Stoyanoff ([2]) ont constaté que les sels biliaires, à la concentration de 4 ‰ environ, inhibent la cholestérolestérase sérique.

Mlle E. Le Breton et J. Pantaléon ([3]) ont confirmé ces résultats et ont prouvé, en outre, que les acides gras nécessaires à l'estérification du cholestérol proviennent de la décomposition des lécithines sériques sous l'influence d'une *lécithase B* : il existe, en effet, un net parallélisme entre la décomposition des lécithines et la synthèse des stérides au cours de l'incubation du sérum à 37°. Les mêmes auteurs ont montré que la réaction est inhibée, non seulement par les sels biliaires, mais aussi par le monobromacétate et le phloridzoside, ces deux derniers constituant en réalité des inhibiteurs de la lécithase B. Mlle Le Breton et Pantaléon ([4]) ont également étudié la cholestérolestérase du suc pancréatique qui, contrairement à celle du sérum, est activée par les sels biliaires.

L. Swell et C. R. Treadwell ([5]) ont récemment mis en doute l'existence de la cholestérolestérase sérique chez l'Homme, le Lapin, le Cobaye et le Rat. Les auteurs fondent leur point de vue sur un certain nombre d'observations : *a.* l'estérification du cholestérol s'effectue beaucoup plus lentement dans le sérum que dans l'intestin; *b.* le pH optimum d'activité est très différent (7,8 dans le premier cas, 6,2 dans le second); *c.* l'addition de substrat (cholestérol + acide oléique) au sérum ne modifie nullement

([1]) *J. Biol. Chem.*, 111, 1935, p. 467.
([2]) *J. Biol. Chem.*, 117, 1937, p. 525.
([3]) *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 36 et 38; *Arch. Sc. Physiol.*, 1, 1947, p. 63.
([4]) *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 20.
([5]) *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 349.

le taux d'estérification; seul, le cholestérol « naturel » est susceptible d'être estérifié. La cholestérolestérase du sérum de Chien se conduit, au contraire, comme celle du pancréas. Swell et Treadwell [5] concluent que chez les autres espèces l'estérification du cholestérol se trouve simplement liée à l'état de dispersion de cet alcool au sein du sérum; ils expliquent ainsi que le chauffage à 56°, qui modifie cet état, ne permet plus l'estérification du cholestérol.

Nous avons voulu savoir si l'état de dispersion du cholestérol, apprécié par sa stabilité au sein des associations lipido-protéidiques, se montrait réellement en rapport avec l'estérification de cet alcool. Pour cette étude, nous avons mis en œuvre l'électrophorèse sur papier. Les résultats de nos essais font l'objet de la présente Note.

Le séjour (3 jours) du sérum à 37° amène des perturbations dans le diagramme électrophorétique : si le protéinogramme ne subit que de légères modifications quantitatives, le lipidogramme offre de profonds changements et en particulier une migration des lipides de la fraction β sur la fraction α. Il était intéressant de savoir si ce « changement d'hôte » se trouvait lié à l'estérification du cholestérol ou bien si, au contraire, il constituait un phénomène indépendant.

Pour résoudre ce problème, nous avons soumis à l'électrophorèse divers sérums d'Homme ou de Cheval avant et après incubation à 37° et en présence des inhibiteurs de l'estérification du cholestérol. Cette étude a montré que les sels biliaires (concentration : 2,5 ‰), les saponosides (5 ‰), le monobromacétate (10 ‰) et le phloridzoside (1 ‰), qui inhibent l'estérification du cholestérol sérique au cours de l'incubation, empêchent ou diminuent les modifications du lipidogramme. Il existe un étroit parallélisme entre la stabilité des cénapses lipidoprotéidiques et l'estérification du cholestérol sérique.

Cette constatation s'est trouvée corroborée, lorsque nous avons mis en œuvre du sérum chauffé une heure à 56° et des sérums vieillis avec lesquels il ne se produit plus d'estérification du cholestérol au cours de l'incubation : avec de tels sérums, on n'observe pas de modifications du lipidogramme.

Il apparaît donc que tout facteur qui altère les cénapses lipidoprotéidiques peut inhiber l'estérification du cholestérol sérique. Cette constatation se montre très compatible avec les conclusions de Swell et Treadwell selon lesquelles l'estérification du cholestérol sérique se trouve conditionnée, non par l'existence d'une cholestérolestérase, mais par l'état de dispersion du cholestérol au sein du sérum.

Ces faits permettent de considérer deux sortes d'inhibiteurs de l'estérification du cholestérol sérique :

1° ceux qui, comme les sels biliaires ou les saponosides, perturbent le système lipido-protéidique du sérum. On comprend ainsi que les sels

biliaires puissent être des activateurs de la cholestérolestérase pancréatique, car, dans la lumière intestinale, les lécithines (donneurs d'acides gras) ne sont pas à l'état d'associations lipidoprotéidiques, et qu'ils se montrent au contraire dans le sérum des inhibiteurs de l'estérification du cholestérol, par leur action, non sur un enzyme, mais sur les associations lipidoprotéidiques;

2° ceux dont l'action sur les lipoprotéines sériques n'a pu être mise en évidence et qui représentent sans doute des inhibiteurs de la lécithase, aussi bien dans l'intestin que dans le sérum (cas du monobromacétate et du phloridzoside).

Ces résultats montrent l'étroit rapport qui existe entre l'estérification du cholestérol sérique et la stabilité des associations lipidoprotéidiques.

PÉDOLOGIE. — *Premières études pédologiques et bactériologiques des termitières.* Note (*) de M. **Philippe Boyer**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons étudié des échantillons de termitières des deux groupes les plus importants par leur influence sur l'évolution du sol : les termitières-cathédrales de savane (*Bellicositermes natalensis*) de Côte d'Ivoire et *Bellicositermes* d'Oubangui-Chari) et celles des « humivores » forestiers (*Thoracotermes* sp. et *Sphærotermes sphærothorax*).

Les grosses modifications sont surtout d'ordre physico-chimique : manque d'humus et richesse en éléments fins (argile), pH toujours voisin de la neutralité et supérieur de 1 à 2 unités par rapport aux sols environnants. La teneur en carbone est sous la dépendance de l'origine des matériaux utilisés. Pour les constructions, suivant le groupe de termitières, elle va de 0,35 % à 1,54 %. Les meules atteignent et dépassent 40 %. La teneur en azote total reste uniformément basse dans les deux groupes (0,05 %), sauf pour les meules où elle peut atteindre 1,60 %.

Pour une même termitière (*Bellicositermes natalensis*), dans la périécie à rapport C/N de 10 à 12, et à pH voisin de la neutralité, la décomposition de la matière organique doit avoir lieu dans de bonnes conditions et le phénomène de dégradation nul. L'endoécie par contre, à C/N faible (6,5) et à pH toujours voisin de 7, indiquerait, dans toute autre condition que celle de la termitière, un déséquilibre dans la décomposition de la matière organique, pouvant entraîner la migration d'éléments.

Du point de vue de la bactériologie du sol, malgrés la structure compacte du matériau, le nombre de germes aérobies fixateurs d'azote est élevé. Leur répartition, en fonction de la profondeur, se présente à l'inverse d'un sol en

(*) Séance du 24 janvier 1955.

place. Dans le cas de la termitière précédente, une augmentation de la densité et de l'activité bactériennes apparaisse en fonction de la profondeur.

Dans certains cas, les échantillons les plus profonds ne présentent pas cette augmentation. La texture devenant plus argileuse, formée d'éléments plus fins, offre une structure continue et compacte, pouvant être à la base de cette anomalie, constatée par ailleurs dans les unités de construction des chambres et galeries.

Pour les forestiers, type « humivores » et leurs associés, le matériau est en majorité d'origine stercorale, plus riche en azote (0,35 %) à C/N voisin de 4, et n'a pas de flore fixatrice d'azote aérobie en dehors des oligonitrophiles. Leur microflore totale est cependant active, car ce sont eux qui présentent les rendements de fixation d'azote les plus élevés (supérieurs à 3) avec un seuil de démarrage bas, mais, par contre, une vitesse de nitrification presque nulle.

Ces deux grandes catégories de termitères sont donc bien distinctes.

Échantillons.			Fixateurs d'azote : nombre de grains de terre positifs. Aérobies.	Anaérobies.	Rendement de fixation N %.
Terre de France.		Terre I	20	93	1,20
		» II	100	100	1,24
		» III	80	93	1,56
		» IV	70	90	1,12
Terre de Côte-d'Ivoire.		Parcelle forêt	0	20	1,2
		» dénudée	0	10	1,3
		» reconstitution	0	100	1,42
Termitière de Côte-d'Ivoire *B. Nat.* terres.		Exo-endo-104-IV	32 (35)	30 (35)	1,60
	Endo.	A-105-V	24 (33)	42 (51)	1,70
		A-103-III	119 (155)	47 (58)	1,75
		A-106-VI	75 (122)	44 (50)	1,85
	Péri.	A-101-I	140 (194)	43 (44)	1,45
		A-102-II	55	43 (56)	1,55
Termitière d'Oubangui-Chari		*Th.* terre	0	22	3,15
		B. Rex terre	5 (7)	12 (13)	1,65
		» meule	3 (4)	5 (7)	2,3
		Sph. sph. meule	3	4	2,70

Les chiffres entre parenthèses indiquent le maximum de colonies obtenues.

Ces chiffres ont été obtenus dans les mêmes conditions pour les termitières, les terres de France et de basse Côte-d'Ivoire (région de Bingerville).

La richesse en espèces bactériennes est élevée pour les terres de termitières. Elles contiennent une espèce des sols européens (*Azotobacter chroococcum*) et celles des terres tropicales (*Azotobacter indicum* et *Azotobacter lacticogenes*), en plus d'autres spéciales à ce milieu. Deux *Azotobacter* nommés *Beijerincka* sp. et

Beijerincka ABI, un diplocoque fixant l'azote en colonies muqueuses, colorant en jaune la gélose, *TSI*, et un petit diplocoque fixant peu l'azote, *RXI*.

Les rendements de fixation des termitières et le seuil de démarrage sont supérieurs, non seulement à ceux des terres tropicales, mais aussi européennes.

Dans une même termitière, le rendement de fixation et la densité des germes sont inférieurs dans la périécie par rapport à la construction épigée.

Les meules à C/N très élevé (autour de 25) et à pH neutre, indiquant la présence de matière organique brute, possèdent une flore fixatrice spéciale, dont les espèces nouvelles de *Beijerincka* sp. et *TSI*, avec de nombreux oligonitrophiles. Malgré une densité faible en fixateurs aérobies et anaérobies, elles présentent un rendement de fixation d'azote des plus élevés (2,7).

Pour la flore cellulolytique aérobie, la densité est, dans l'ensemble, élevée, mais les résultats, pour un même échantillon, sont irréguliers pour la périécie, malgré son C/N légèrement supérieur. Il y a dominance des *Cytophaga*, (*Sporocytophaga myxococcoïdes*, *C. Hutchinsonnii* et *C. rubra*) et des *Cellvibrio* des espèces *ochracea* et *flavescens*. Dans la construction, la densité des germes augmente avec la profondeur sans que la compacité semble l'influencer. Les meules se distinguent, par une plus grande homogénéité des résultats, une plus forte densité de germes efficaces *Sporocytophaga myxococcoïdes* (*Cytophaga Hutchinsonnii*) et par deux nouvelles bactéries cellulolytiques : un bacille que nous appellerons *CN2* et un *Coccus* producteur de « matière noire » *ZI*.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 27 octobre 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Rombaut*, Méthode de mise en évidence des noyaux dans les cellules du *Penicillium Chrysogenum* Thom :

Page 1072, sous les figures, *au lieu de* G = 2400, *lire* G = 1200 x.

(*Comptes rendus* du 22 novembre 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *Maurice Girard*, Sur des dérivés di- et tribasiques des acides antimonio- et bismuthotartriques :

Page 1388, 16ᵉ, 22ᵉ et 25ᵉ lignes, *au lieu de* $TSbK_2Ba\,(1/2)$, *lire* $TSbK_2Ba_{1/2}$.

» » 20ᵉ ligne, *au lieu de*

```
KOOC—CHO——CHO—COOK
          \/
         SbOK
```

lire

```
KOOC—CHO—CHO—COOK
          \  /
           \/
          SbOK
```

